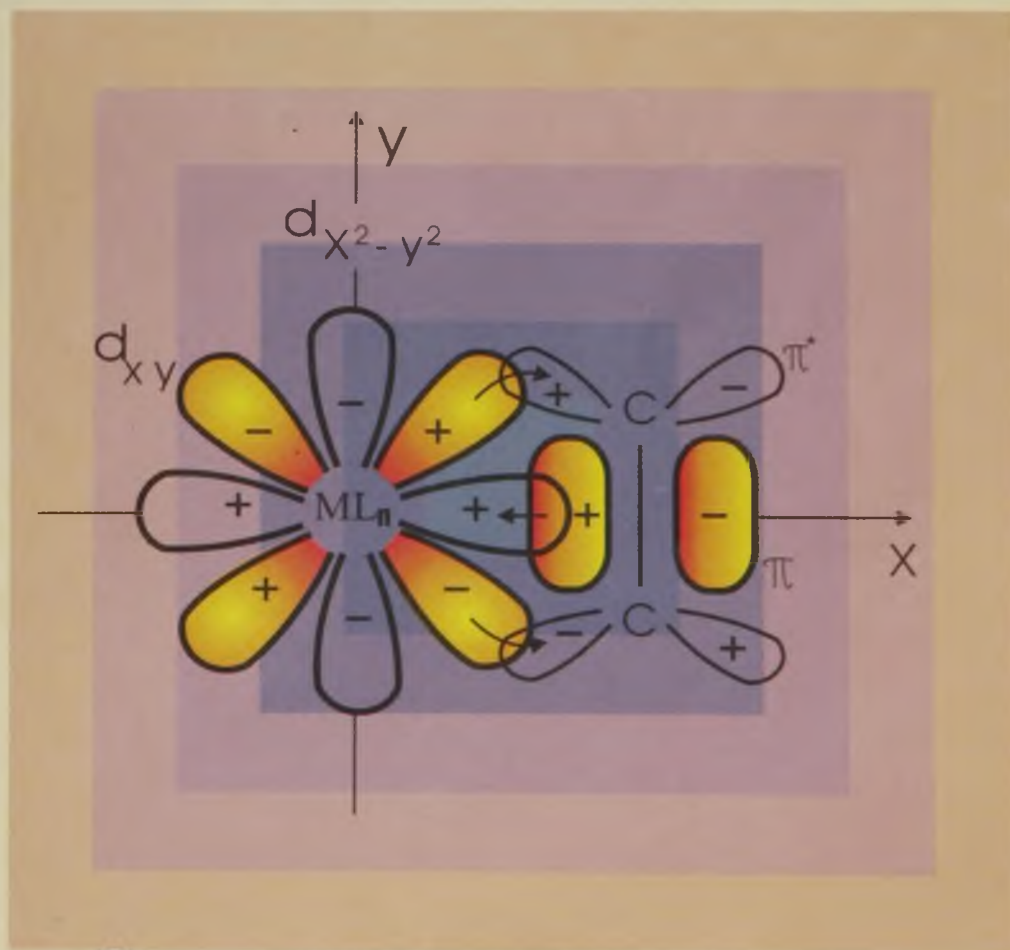
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
NGUYỄN VĂN XUYẾN

HOÁ LÝ

CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC





NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HOÁ LÝ

CẤU TẠO PHÂN TỬ
VÀ
LIÊN KẾT HOÁ HỌC

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

NGUYỄN VĂN XUYẾN

HOÁ LÝ

CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

Giáo trình dùng cho sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh ... các Trường Đại học khối công nghệ, kỹ thuật ...

(Tái bản có sửa chữa bổ sung)





NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá lý không chỉ là cơ sở lý thuyết của hoá học mà còn là đầu mối hội tụ, giao nhau của nhiều lĩnh vực khoa học, kỹ thuật, công nghệ có liên quan: vật lý; sinh học; luyện kim; công nghiệp thực phẩm; dược phẩm; nông nghiệp; kỹ thuật bán dẫn; vật liệu; môi trường;... và do đó đã hình thành và phát triển các môn học trung gian: hoá lý – bán dẫn; hoá lý – sinh học; hoá lý – polyme; hoá lý – silicat; hoá lý – hữu cơ; hoá lý – thực phẩm; hoá lý – dầu mỏ;... được giảng dạy và đào tạo ở các trường đại học, đặc biệt là các trường đại học công nghệ, kỹ thuật.

Cũng trên cơ sở kiến thức và các quy luật của các quá trình hoá lý mà người ta ngày càng thu được nhiều thành tựu to lớn trong việc khai thác, sử dụng tài nguyên thiên nhiên: tách chiết; làm giàu các kim loại quý hiếm; các dược liệu; hương liệu quý; tinh chế; chống ăn mòn và bảo vệ kim loại; lọc và chế biến các sản phẩm dầu khí; tìm kiếm các nguồn năng lượng mới và sạch; tổng hợp các loại vật liệu mới; vật liệu tổ hợp; vật liệu cấu trúc có những tính chất đặc biệt về cơ, quang, điện, từ, rất nhạy cảm cấu trúc, dùng cho các lĩnh vực công nghệ và kỹ thuật cao: điện tử – tin học; hàng không; vũ trụ; năng lượng nguyên tử;... ; cải tiến, đổi mới, tối ưu hoá và điều khiển các quá trình công nghệ hoá học diễn ra với tốc độ nhanh, độ chọn lọc cao ở điều kiện mềm dịu (T, P thấp), nghĩa là phải đạt được năng suất cao và chất lượng sản phẩm tốt nhất, giảm tiêu hao năng lượng, tiết kiệm nguyên liệu, không có chất thải, chống ô nhiễm và bảo vệ môi trường.

*Trong giáo trình **"Hoá lý – Cấu tạo phân tử và liên kết hoá học"** này, tác giả đã trình bày một cách hệ thống các kiến thức cơ bản, hiện đại về các vấn đề có quan hệ mật thiết tương hỗ:*

+ Cơ sở cơ học lượng tử

+ Cấu trúc electron nguyên tử

+ Cấu tạo phân tử và liên kết hoá học

+ Mối quan hệ giữa cấu trúc, biến đổi cấu trúc và các tính chất vật lý, hoá lý, khả năng phản ứng của các chất dưới tác dụng của nhiều yếu tố ảnh hưởng khác nhau

+ Một số phương pháp vật lý nghiên cứu thích hợp, hữu hiệu các vấn đề nói trên

+ Thí dụ, câu hỏi và bài tập

mà tác giả đã và đang giảng dạy nhiều năm nay cho nhiều khoá sinh viên thuộc các khoa khác nhau: Hoá; Thực phẩm; Sinh học; Luyện kim; Môi trường; Đại học tại chức; các lớp sau đại học của Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và một số trường đại học khác.

Vì vậy, xuất bản giáo trình ***"Hoá lý – Cấu tạo phân tử và liên kết hoá học"*** *là đáp ứng nhu cầu cấp thiết cho việc giảng dạy, học tập ở các trường đại học khối công nghệ, kỹ thuật, ...*

Xin trân trọng cảm ơn các đồng nghiệp ở Bộ môn Hoá lý, Hội đồng Khoa học Khoa Công nghệ Hoá học Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, các nhà khoa học ở các Trường Đại học, Trung tâm Khoa học và các Viện Nghiên cứu đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi cho tác giả trong quá trình chuẩn bị xuất bản giáo trình này.

Việc biên soạn giáo trình này không tránh khỏi sai sót, rất mong nhận được sự góp ý xây dựng của bạn đọc.

Tác giả

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU

Đối tượng của hóa học là nghiên cứu cấu tạo, tính chất, tương tác và biến đổi các chất từ dạng này sang dạng khác. Như đã biết, các chất được tạo thành từ các nguyên tử hoặc phân tử. Bản thân phân tử lại do các nguyên tử liên kết với nhau tạo nên. Rõ ràng là các chất khác nhau, thí dụ như đường, muối, caosu, thuỷ tinh, thép, và các loại vật liệu tổ hợp,... đều có tính chất đặc trưng và tính năng khác nhau. Nhưng vì sao vậy? Để giải đáp câu hỏi này, cần phải xem xét các chất đó được tạo thành từ loại nguyên tử hoặc phân tử nào, bản chất lực tương tác giữa chúng là gì, sự phân bố của chúng trong các chất ra sao,... Nói khác đi là tính chất của các chất phụ thuộc vào cấu tạo của chúng.

Các phản ứng hóa học đều dẫn đến sự biến đổi phân tử các chất tham gia phản ứng, nghĩa là phá vỡ các liên kết cũ đồng thời xuất hiện các liên kết mới giữa các nguyên tử để tạo nên phân tử của các chất mới - sản phẩm của phản ứng. Vì vậy mà một trong những vấn đề quan trọng nhất trong hóa học là sự tương tác hóa học không thể tách rời với cấu tạo và các tính chất nhiều vẻ khác nhau của các chất.

Vì các phân tử, nguyên tử, ion tham gia vào các phản ứng hóa học, có kích thước rất nhỏ nên còn gọi là các tiểu phân hóa học hoặc là các hệ vi mô (vi hạt). Thí dụ nguyên tử có kích thước cỡ 10^{-8}cm và khối lượng khoảng $10^{-24} \div 10^{-22}$g. Tất cả các tiểu phân hóa học đều chứa hạt nhân nguyên tử và electron. Cơ sở lý thuyết hiện đại nghiên cứu các hệ hạt vi mô là cơ học lượng tử. Việc ứng dụng cơ học lượng tử vào hoá học làm xuất hiện một lĩnh vực khoa học mới đó là hóa học lượng tử.

Trên thực tế, các tiểu phân hóa học không tồn tại biệt lập. Phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ, lực tương tác giữa các nguyên tử, phân tử... mà các chất có thể ở thể khí, lỏng, hoặc rắn (tinh thể hoặc vô định hình) gọi là các trạng thái tập hợp, gồm vô số vi hạt tương tác với nhau tạo nên hệ vĩ mô-vật thể vĩ mô. Vì vậy bài toán cơ học lượng tử cho hệ vĩ mô là vô cùng phức tạp. Đối với hệ vĩ mô, người ta ứng dụng các phương pháp nhiệt động học và phương pháp thống kê lượng tử. Trong phương pháp thống kê lượng tử, nhiệm vụ của cơ học lượng tử là xác định các hằng số phân tử như: năng lượng quay, năng lượng dao động, năng lượng electron. Trong sự gần đúng cấp không, hệ vĩ mô được xem là tập hợp của các hạt vi mô độc lập (không có tương tác lẫn nhau). Mỗi vi hạt được nghiên cứu bằng phương pháp cơ học lượng tử riêng biệt, còn toàn bộ hệ vĩ mô - bằng phương pháp thống kê lượng tử: Tìm mối liên hệ giữa các tính chất của các hệ vi mô và vĩ mô, xác định các đại lượng nhiệt động từ các hằng số phân tử.

Về mặt thực nghiệm nghiên cứu cấu tạo chất có thể dùng các phương pháp vật lý như: quang phổ phân tử; Rơnghen; nhiễu xạ electron; cộng hưởng thuận từ electron; cộng hưởng từ hạt nhân; độ khúc xạ phân tử; mômen lưỡng cực... và các phương pháp hóa học.

Lý thuyết và thực nghiệm liên hệ mật thiết với nhau. Lý thuyết có nhiệm vụ tổng quát hóa, rút ra các quy luật và giải thích các hiện tượng, các số liệu thực nghiệm. Ngược lại, các kết quả thực nghiệm giúp cho việc kiểm tra, là thước đo sự đúng đắn các vấn đề mà lý thuyết đặt ra và giải quyết.

Cấu tạo phân tử và liên kết hóa học, cũng như các môn học khác của hóa lý, được xem là cơ sở lý thuyết của hóa học vì trong hóa học cũng như trong các lĩnh vực có liên quan thường gặp nhiều vấn đề khác nhau của cấu tạo chất:

- Xác định cấu trúc nguyên tử, phân tử, sự tồn tại của các loại liên kết hóa học, các nhóm nguyên tử, mối liên hệ phụ thuộc các tính chất hóa lý vào cấu tạo các chất.
- Phân tích cấu trúc hình học: xác định khoảng cách giữa các nguyên tử (độ dài liên kết hóa học); góc hóa trị; sự phân bố không gian của các phân tử; nguyên tử.
- Phân tích cấu trúc electron: xác định sự phân bố mật độ electron trong nguyên tử; phân tử; sự chuyển dịch electron theo mạch liên kết hóa học; độ âm điện của các nguyên tố; các chỉ số của liên kết hóa học.
- Phân tích các tính chất năng lượng: xác định các mức năng lượng trong nguyên tử; phân tử; tính toán các hàm nhiệt động U, H, G, F, S đặc trưng cho các trạng thái tập hợp; xác định năng lượng phân ly; đánh giá độ bền liên kết hóa học; các thềm năng lượng.
- Ảnh hưởng tương hỗ giữa các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử.
- Tương tác giữa các phân tử: xác định lực tương tác giữa các phân tử, ảnh hưởng của môi trường đến cấu tạo của các chất và quá trình biến đổi của chúng (khả năng phản ứng).
- Động học các phản ứng hóa học: xác định cơ chế; bậc phản ứng; hằng số tốc độ; bản chất của các sản phẩm tương tác trung gian.
- Phân tích định tính, định lượng thành phần hóa học của các sản phẩm chưa biết của phản ứng.

CHƯƠNG 1

CƠ SỞ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Rất nhiều dữ kiện thực nghiệm: hiệu ứng quang điện, hiệu ứng compton, quang phổ nguyên tử,... cho thấy chuyển động của các vi hạt không tuân theo các định luật của cơ học cổ điển (ba định luật Newton áp dụng cho chuyển động của các vật thể vĩ mô). Thật vậy, nếu dựa vào cơ học cổ điển thì không thể giải thích được tính chất gián đoạn - lượng tử hóa của các đại lượng vật lý như năng lượng, động lượng, mômen động lượng,... cũng như đặc điểm chuyển động của các hạt vi mô...

Thí dụ, khi xét mẫu hành tinh nguyên tử Sommerfeld (1911) theo quan niệm của cơ học cổ điển thấy rằng: một điện tích (electron) chuyển động quanh một điện tích khác (hạt nhân nguyên tử) sẽ phát ra sóng điện từ một cách liên tục, năng lượng của electron sẽ giảm dần, cuối cùng electron sẽ rơi vào hạt nhân và như vậy thì nguyên tử sẽ không tồn tại được. Trên thực tế, nguyên tử tồn tại bền, còn quang phổ nguyên tử là quang phổ vạch.

Để giải quyết mâu thuẫn trên, năm 1913 Bohr đã giả thiết rằng trong nguyên tử tồn tại những quỹ đạo dừng. Khi chuyển động trên các quỹ đạo đó, electron không thu và cũng không phát năng lượng. Electron chỉ thu hoặc phát năng lượng xác định khi nó chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác. Từ giả thiết này, Bohr đã xây dựng thuyết cấu tạo nguyên tử hydro. Thuyết Bohr đã giải quyết được tính gián đoạn năng lượng của electron và quang phổ vạch của nguyên tử hydro.

Thuyết Bohr không áp dụng được cho các nguyên tử phức tạp (có nhiều electron) vì các kết quả thực nghiệm không thừa nhận các kết quả tính toán theo thuyết Bohr. Hơn nữa, thuyết Bohr lại chứa đựng mâu thuẫn giữa cơ học cổ điển và tiên đề mới về lượng tử hóa các đại lượng vật lý của các hạt.

Những vấn đề tồn tại nói trên dẫn tới sự đòi hỏi phải có một cơ học mới ra đời - cơ học lượng tử để nghiên cứu các vi hạt. Muốn vậy, cơ học lượng tử phải được xây dựng trên cơ sở những tính chất và đặc điểm chuyển động của các vi hạt.

1.1. TÍNH CHẤT VÀ ĐẶC ĐIỂM CHUYỂN ĐỘNG CỦA VI HẠT

1.1.1. Tính chất sóng - hạt của vật chất

Các hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa đã chứng tỏ rằng có tính chất sóng với các thông số đặc trưng là bước sóng λ hoặc tần số ν. Giữa λ và ν có mối liên hệ: $\lambda = \frac{c}{\nu}$, c là tốc độ ánh sáng trong chân không.

Các hiệu ứng quang điện, compton lại chứng minh rằng ánh sáng ngoài tính chất sóng, đồng thời có tính chất hạt: ánh sáng là vật chất gồm dòng hạt gọi là photon hay lượng tử ánh sáng.

Năm 1924, De-Broglie đã kết hợp tư tưởng của thuyết tương đối Einstein với nội dung của thuyết lượng tử ánh sáng Planck để tìm mối quan hệ giữa các tính chất sóng hạt (tính nhị nguyên) của vật chất.

Theo Einstein, năng lượng của hạt photon có liên hệ với khối lượng của nó theo công thức sau đây:

$$E = mc^2 \qquad 1(1)$$

Mặt khác, từ thuyết lượng tử ánh sáng Planck, năng lượng của photon được xác định theo tần số hoặc bước sóng bằng công thức:

$$E = h\nu = h.\frac{c}{\lambda} \qquad 1(2)$$

trong đó hằng số Planck h = $6{,}63.10^{-27}$erg.s = $6{,}63.10^{-31}$J.s.

Từ 1(1) và 1(2) suy ra:

$$\lambda = \frac{h}{m.c} = \frac{h}{p} \qquad 1(3)$$

p = m.c là động lượng. 1(3) gọi là hệ thức De-Broglie biểu thị tính chất sóng hạt của ánh sáng: λ đặc trưng cho tính chất sóng, còn p đặc trưng cho tính chất hạt.

De-Broglie còn giả thiết rằng tính chất sóng hạt cũng được biểu hiện ở các loại vi hạt khác như: electron, nguyên tử, phân tử, nghĩa là sự chuyển động của vi hạt tuân theo hệ thức tương tự như 1.(3):

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{h}{p} \qquad 1(4)$$

trong đó m và v là khối lượng và vận tốc của vi hạt.

Giả thiết của De-Broglie đã được thực nghiệm xác nhận là đúng: Năm 1927, Davisson đã thu được ảnh nhiễu xạ của tia Rơnghen-sóng điện từ. Stern (1929) và Johnson (1931) cũng nhận được kết quả tương tự cho các trường hợp vi hạt là nguyên tử hydro, heli và phân tử hydro.

Vật chất nói chung là có biểu hiện tính chất sóng hạt, nhưng chỉ rõ rệt ở các vi hạt. Thật vậy:

Nếu xét một electron có khối lượng m=$9{,}1.10^{-28}$g, vận tốc v=10^8cm.s^{-1} thì bước sóng sẽ là: $\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{6{,}63.10^{-27}\,\text{erg.s}}{9{,}1.10^{-28}\,\text{g}.10^{8}\,\text{cm.s}^{-1}} \approx 10^{-8}$cm bằng khoảng cách giữa các tâm nhiễu xạ (nguyên tử, ion) trong mạng lưới tinh thể, nghĩa là thỏa mãn điều kiện nhiễu xạ.

Đối với hệ vĩ mô, thí dụ:

Nếu xét chuyển động của một con lắc đồng hồ - vật thể vĩ mô có khối lượng m = 50g, v= 25m.s^{-1} thì bằng cách tính như trên bước sóng λ sẽ là $\lambda \approx 10^{-32}$cm, nhỏ hơn rất nhiều so

với khoảng cách giữa các tâm nhiễu xạ trong tinh thể nên không thể quan sát được tính chất sóng của nó.

Như vậy, tính chất sóng thể hiện rất yếu và có thể xem như không đặc trưng cho các vật thể vĩ mô.

1.1.2. Hệ thức bất định Heisenberg

Trong cơ học cổ điển, nếu biết được tọa độ, vận tốc hay động lượng của vật thể vĩ mô ở thời điểm t nào đó: x = x(t), y = y(t), z = z(t), thì đồng thời có thể xác định được chính xác vận tốc tương ứng $\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \sqrt{\dot{x}^2(t) + \dot{y}^2(t) + \dot{z}^2(t)}$

Trong cơ học lượng tử, mối liên hệ giữa tọa độ và vận tốc hay động lượng của vi hạt khác với trong cơ học cổ điển. Thật vậy, theo hệ thức De-Broglie thì vế trái có λ đặc trưng cho sóng *sin* không phải hàm của tọa độ nên vế phải chứa vận tốc v hay động lượng p cũng không phụ thuộc và tọa độ. Để mô tả mối liên hệ giữa tọa độ và động lượng (hoặc vận tốc) của hạt, Heisenberg (1927) đã đưa ra nguyên lý bất định sau đây:

Nếu tọa độ x và động lượng p_x được xác định với độ chính xác tương ứng là Δx và Δp_x thì tích của hai sai số đó không nhỏ hơn hằng số Planck h:

$$\Delta x \, . \, \Delta p_x \geq \frac{h}{2.\pi} \qquad 1(5)$$

1(5) được gọi là hệ thức bất định Heisenberg viết cho trục tọa độ x. Đối với chuyển động của vi hạt theo các trục tọa độ y và z cũng có hệ thức tương tự như 1(5).

Hệ thức 1(5) cho thấy: h là hằng số nên khi Δx tăng lên (sai số tọa độ lớn, nghĩa là tọa độ được xác định kém chính xác) thì Δp_x giảm đi (độ chính xác của động lượng tăng lên). Ngược lại, khi Δx giảm đi thì Δp_x tăng lên. Nói cách khác là không thể đo chính xác đồng thời cả tọa độ và động lượng của vi hạt.

1.1.3. Hàm sóng và phương trình Schrödinger

Tập hợp các dữ kiện thực nghiệm về hiệu ứng quang điện, hiệu ứng compton và quang phổ nguyên tử, sự tồn tại nguyên lý bất định Heisenberg và sự phát triển bản chất sóng của electron, nguyên tử, phân tử,...đã chứng tỏ tính bất lực của cơ học cổ điển và đòi hỏi sự ra đời cơ học mới thích hợp, có hiệu lực để mô tả các tính chất và trạng thái chuyển động của các vi hạt. Đó chính là cơ học lượng tử hay còn gọi là cơ học sóng. Với mục đích đó, năm 1926 Schrödinger đã đưa ra tiên đề về hàm sóng và phương trình sóng.

Trong hóa học người ta thường xét đến trạng thái dừng - trạng thái trong đó các đại lượng vật lý như thế năng, năng lượng toàn phần, mômen lưỡng cực điện, cấu hình electron nguyên tử, phân tử,... không thay đổi theo thời gian. Phương trình sóng Schrödinger cho trạng thái dừng có dạng:

$$\nabla^2\psi + \frac{8.\pi^2.m}{h^2}(E - U).\psi = 0 \qquad 1(6)$$

trong đó $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ là toán tử Laplace, ψ là hàm sóng mô tả trạng thái dừng, thực chất là một hàm phụ thuộc và tọa độ không gian $\psi(x,y,z)$; m, E, U, là khối lượng, năng lượng toàn phần, thế năng tương ứng của hệ vi mô. U là hàm của tọa độ: U=U(x,y,z).

Phương trình sóng Schrödinger là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử. Đó là phương trình vi phân cấp hai phức tạp và chỉ giải được chính xác đối với hệ vi mô đơn giản nhất như nguyên tử hydro và các ion giống hydro. Giải phương trình Schrödinger là tìm các hàm sóng ψ (hàm riêng) đặc trưng cho trạng thái dừng và các giá trị năng lượng E (trị riêng) tương ứng.

1.1.4. Ý nghĩa vật lý của hàm sóng

Trong cơ học cổ điển, khi biết được tọa độ và vận tốc hoặc động lượng ở một thời điểm cho trước thì trạng thái của hệ vĩ mô sẽ được mô tả một cách đầy đủ, nghĩa là có thể xác định chính xác đồng thời tất cả các đại lượng vật lý đặc trưng cho trạng thái của hệ. Từ những dữ kiện đó có thể xác định được quỹ đạo chuyển động của hệ cũng như các phương trình mô tả chuyển động và do đó tiên đoán được chính xác vị trí và các tính chất của hệ ở các thời điểm tiếp theo.

Trong có học lượng tử, theo hệ thức bất định Heisenberg, hệ vi mô không thể ở trạng thái có tất cả các đại lượng vật lý được xác định chính xác đồng thời. Như vậy, sự mô tả trạng thái của hệ vi mô chỉ được thực hiện với một số đại lượng vật lý ít hơn, nghĩa là kém chi tiết hơn so với hệ vĩ mô và được thay thế bằng sự mô tả thống kê. Nhiệm vụ của cơ học lượng tử là xác định xác suất các kết quả đo được.

Hàm sóng là một khái niệm được dùng trong cơ học lượng tử để tính các đại lượng vật lý của hệ vi mô ở trạng thái được mô tả bằng hàm sóng đó. Đặc biệt người ta thừa nhận là hàm sóng cung cấp tài liệu xác suất trong việc xác định vị trí của hệ vi mô trong không gian.

Năm 1926 Bohr giả thiết rằng hàm sóng ψ phải liên hệ với các tính chất vật lý quan sát được của electron qua ψ^2 hay tổng quát hơn là $\psi\psi^*$ vì khi giải phương trình Schrödinger, ψ có thể là hàm thực hoặc hàm ảo (chứa số ảo $i = \sqrt{-1}$). Nếu ψ là hàm ảo thì hàm liên hợp phức với nó sẽ là ψ^*. ψ và ψ^* chỉ khác bởi dấu của i. Thí dụ: Nếu $\psi = e^{ix}$ thì $\psi^* = e^{-ix}$ và do đó $\psi\psi^* = e^{ix}e^{-ix} = 1 > 0$. Như vậy $\psi\psi^*$ bao giờ cũng là một số thực và dương để phù hợp với giá trị của xác suất là thực và dương.

Tích $\psi\psi^*dv$ là xác suất tìm thấy vi hạt trong yếu tố thể tích dv và do đó $\psi\psi^* = |\psi|^2 > 0$ là mật độ xác suất gặp vi hạt, còn được gọi là bình phương môđun của hàm sóng. Vậy có thể phát biểu ý nghĩa vật lý của hàm sóng như sau:

Xác suất tìm thấy vi hạt trong yếu tố thể tích dv bằng bình phương môđun của hàm sóng nhân với yếu tố thể tích đó.

Dựa vào nguyên lý bất định Heisenberg ta thấy: khi chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử, electron tại những thời điểm khác nhau có thể ở những vị trí khác nhau với các giá trị xác suất tương ứng. Điều đó có nghĩa là: nếu ở vùng nào đó trong không gian của nguyên tử mà $|\psi|^2dv$ có giá trị lớn hơn thì electron có mặt trong vùng đó nhiều hơn so với ở các vùng khác có $|\psi|^2dv$ nhỏ hơn.

Tập hợp tất cả các vị trí có mặt của electron trong nguyên tử tạo thành đám mây electron (hình dáng kích thước và sự định hướng của đám mây electron được làm sáng tỏ khi giải phương trình Schrödinger cho nguyên tử hyđro).

Thí dụ: nếu giá trị $|\psi|^2dv = 0{,}01$ thì có thể hiểu theo ba cách khác nhau nhưng đều dẫn đến một ý nghĩa:

- Nếu có thể ghi nhận các vị trí có mặt của electron vô số lần thì cứ một trăm lần ghi nhận như vậy sẽ có một lần electron có mặt trong yếu tố thể tích dv của nguyên tử.
- Thời gian electron có mặt tại dv bằng một phần trăm toàn bộ thời gian ghi nhận.
- Có một phần trăm điện tích của electron (0,01e) tập trung trong dv.

Vì electron mang điện tích và chuyển động không ngừng nên điện tích đám mây của nó biến thiên liên tục từ vị trí này sang vị trí khác. Theo ý nghĩa vật lý của hàm sóng, điện tích electron trong yếu tố thể tích dv nào đó có giá trị $e|\psi|^2dv$, còn điện tích electron trong toàn bộ không gian mà nó có mặt được tính theo biểu thức:

$$e\int_{\infty}|\psi|^2.dv = e \qquad 1(7)$$

và do đó

$$\int_{\infty}|\psi|^2.dv = 1 \qquad 1(8)$$

chính là xác suất của sự cố chắc chắn xảy ra - sự tìm thấy electron tron toàn bộ không gian mà nó có mặt.

Biểu thức 1(8) là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng và hàm sóng thỏa mãn điều kiện này được gọi là hàm sóng chuẩn hóa.

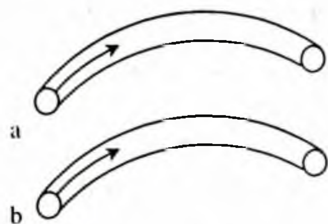
Như vậy, xác suất gặp vị hạt được xác định theo hàm sóng. Giá trị của xác suất đó có thể nhận từ 0 (nhỏ nhất) đến 1 (lớn nhất). Vì vậy, hàm sóng ψ phải thỏa mãn các điều kiện sau đây:

- ψ phải là hàm giới nội vì xác suất không thể là vô tận.
- ψ phải là đơn trị vì xác suất không thể là đa trị.
- ψ phải là liên tục vì mật độ xác suất là liên tục, vì hạt không nhảy từ điểm này sang điểm khác mà là chuyển động liên tục.

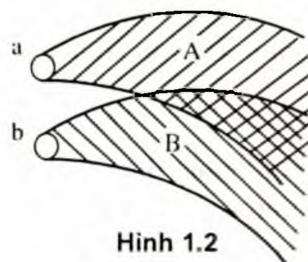
1.1.5. Nguyên lý không thể phân biệt các vi hạt đồng nhất

Trong cơ học kinh điển, nếu các vật thể hoàn toàn giống nhau (đồng nhất) thí dụ như hai quả cầu a và b cáo cùng kích thước, khối lượng, hình dạng, màu sắc,... hoàn toàn như nhau thì ta vẫn có thể phân biệt được theo quỹ đạo của chúng (hình 1.1)

Đối với các vi hạt đồng nhất, thí dụ như hai electron 1 và 2 (hình 1.2) là không thể phân biệt được vì không những chúng có khối lượng, điện tích,... hoàn toàn giống nhau mà vị trí trong không gian cũng không thể biết được một cách chính xác ở mỗi thời điểm đã cho cũng như ở các thời điểm tiếp theo. Nói cách khác là các vi hạt không thể chuyển động theo một quỹ đạo xác định nào cả, không như các vật thể vĩ mô. Vì vậy, trong cơ học lượng tử khái niệm quỹ đạo được thay bằng xác suất tìm thấy vị trí của vi hạt. Có thể thấy rõ điều đó như sau: Giả sử ở thời điểm đã cho electron 1 ở vị trí a electron 2 ở vị trí b (hình 1.2).



Hình 1.1



Hình 1.2

Sau một thời gian, các vùng không gian A và B nơi mà electron 1 và 2 có thể có mặt lan rộng ra. Trong vùng A không phải chỉ có khả năng tìm thấy electron 1 mà cả electron 2. Ngược lại, trong vùng B cũng có thể tìm thấy cả electron 1 và 2. Hai vùng A và B xen lẫn nhau. Vùng gạch chéo hai lần biểu thị xác suất gặp cả hai electron 1 và 2 là như nhau. Ta sẽ bị nhầm lẫn hai electron đó với nhau vì không có căn cứ gì để phân biệt đâu là electron 1, đâu là electron 2. Từ đó ta có thể phát biểu nguyên lý không thể phân biệt các hạt đồng nhất một cách tổng quát:

Các hạt có bản chất như nhau tham gia vào thành phần của một hệ nào đó sẽ không thể phân biệt. Sự đổi chỗ giữa chúng cho nhau không kèm theo một hiện tượng vật lý nào cả, nghĩa là trạng thái của hệ không bị thay đổi.

Như vậy, trong một hệ gồm các hạt vi mô đồng nhất (electron, nguyên tử, phân tử,...), trạng thái của từng vi hạt riêng biệt không thể phân biệt được mà chỉ có thể nói đến trạng thái của cả hệ một cách toàn bộ. Vì vậy, nguyên lý không thể phân biệt các vi hạt đồng nhất không những chỉ là một cơ sở của cơ học lượng tử mà còn là nguyên lý chỉ đạo xây dựng vật lý thống kê trên cơ sở thuyết lượng tử.

1.1.6. Hàm sóng toàn phần đối xứng và phản đối xứng

Nguyên lý không phân biệt các vi hạt đồng nhất cho phép rút ra một kết luận quan trọng về tính chất đối xứng và phản đối xứng của hàm sóng toàn phần - hàm sóng phụ thuộc tọa độ khái quát q, mô tả đầy đủ các chuyển động của các vi hạt.

Giả sử có hai vi hạt đồng nhất i và k tạo thành một hệ. Trạng thái của hệ được mô tả bằng hàm sóng toàn phần ở trạng thái dừng là $\Psi(q_i,q_k)$ phụ thuộc vào tọa độ khái quát của hai vi hạt đã cho là q_i và q_k.

Hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ khi các vi hạt i và k chưa đổi chỗ và sau khi đổi chỗ cho nhau tương ứng sẽ là:

$$\underbrace{\overset{O}{i}\quad\overset{O}{k}}_{\Psi(q_i,q_k)} \qquad \text{và} \qquad \underbrace{\overset{O}{k}\quad\overset{O}{i}}_{\Psi(q_i,q_k)}$$

Theo nguyên lý không thể phân biệt các vi hạt đồng nhất thì trạng thái của hệ trước và sau khi các vi hạt đổi chỗ cho nhau là không thay đổi, nghĩa là xác suất tương ứng của hệ cũng không thay đổi:

$$\Psi_1^2(q_i,q_k) = \Psi_2^2(q_k,q_i) \qquad 1(9)$$

từ đó suy ra:

$$\Psi_1(q_i,q_k) = \Psi_2(q_k,q_i) \qquad 1(10)$$

và:

$$\Psi_1(q_i,q_k) = -\Psi_2(q_k,q_i) \qquad 1(11)$$

Hàm sóng xác định theo biểu thức 1(10) không đổi dấu khi các vi hạt đổi chỗ cho nhau được gọi là **hàm toàn phần đối xứng**.

Hàm sóng có dạng như ở 1(11) đổi dấu khi các vi hạt đổi chỗ cho nhau được gọi là **hàm toàn phần phản đối xứng.**

Tương tự, nếu hệ gồm N vi hạt thì hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ sẽ là $\Psi(q_1,q_2, q_3,\ldots,q_N)$. Chú ý rằng trong hệ như vậy số lần đổi chỗ của các vi hạt sẽ bằng N!

1.1.7. Hai họ vi hạt trong cơ học lượng tử

Tính chất đối xứng hay phản đối xứng của hàm sóng toàn phần chỉ phụ thuộc và bản chất của các vi hạt. Do đó người ta chia các vi hạt thành hai họ theo bản chất của chúng tương ứng với hai hàm toàn phần đối xứng và phản đối xứng:

Họ vi hạt Boze mang tên nhà bác học người Ấn Độ đã xây dựng lý thuyết về họ hạt này. Các vi hạt thuộc về họ hạt Boze là photon, mezon,...Trạng thái của hệ các vi hạt Boze được mô tả bằng hàm sóng toàn phần đối xứng.

Họ vi hạt Fermi - tên nhà bác học người Ý đã nghiên cứu đặt cơ sở lý thuyết cho họ vi hạt này (electron, proton, nơtron,...). Trạng thái của họ vi hạt Fermi được mô tả bằng hàm sóng toàn phần phản đối xứng.

Các vi hạt Fermi tuân theo một nguyên lý rất quan trọng hay gặp trong hóa học đó là nguyên lý Pauli. Nguyên lý được suy ra trực tiếp từ tính chất phản đối xứng của hàm sóng toàn phần. Ta hãy xét hệ gồm hai vi hạt Fermi i và k có tọa độ khái quát tương ứng là q_i, q_k và sẽ chứng minh rằng chúng không thể ở trạng thái có các tọa độ khái quát giống

nhau. Thật vậy, nếu tọa độ khái quát $q_i = q_k = q$ thì hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ hai vi hạt sẽ là $\Psi(q,q)$. Khi hai vi hạt đó đổi chỗ cho nhau, thì hàm sóng toàn phần $\Psi(q,q)$ không đổi, nghĩa là hàm sóng toàn phần đối xứng. Điều này trái với đòi hỏi của hệ các vi hạt Fermi đang được xét đến: Hàm sóng toàn phần phải là hàm sóng phản đối xứng hay nói cách khác là $q_i \neq q_k$ và như vậy thì:

Trong hệ vi hạt Fermi không thể tồn tại trạng thái, trong đó hai vi hạt có cùng tọa độ khái quát, nghĩa là xác suất để hệ tồn tại ở trạng thái như vậy phải bằng không $(\Psi^2(q,q) = 0)$.

Đó chính là nội dung tổng quát của nguyên lý Pauli. Trường hợp đối với hệ vi hạt Fermi gồm nhiều electron thì nguyên lý Pauli có thể được phát biểu:

Trong hệ nhiều electron (nguyên tử, phân tử), không tồn tại trạng thái trong đó có cùng bốn số lượng tử như nhau.

1.1.8. Nguyên lý chồng chất các trạng thái

Nguyên lý chồng chất các trạng thái là một trong những luận điểm cơ bản của cơ học lượng tử. Nó khẳng định:

- Nếu nhân hàm sóng Ψ với một hệ số C tuỳ ý khác 0 thì hàm sóng thu được $C.\Psi$ vẫn mô tả cùng một trạng thái như hàm sóng Ψ. Vì vậy trong cơ học lượng tử người ta chấp nhận các hàm sóng được xác định chính xác đến một hệ số C tuỳ ý.
- Nếu hệ các vi hạt ở trạng thái khác nhau ứng với các hàm sóng Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3,..., Ψ_n thì nó cũng có thể ở trạng thái là kết quả của sự chồng chất các trạng thái đó. Nói khác đi là hệ sẽ ở trạng thái được mô tả bằng hàm sóng Ψ là tổ hợp tuyến tính các hàm sóng đã cho:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_1 + C_3\Psi_1 + \ldots + C_n\Psi_1 \qquad 1(12)$$

1.2. TOÁN TỬ TRONG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

1.2.1. Các định nghĩa về toán tử

- Toán tử: Theo định nghĩa, **toán tử** là một ký hiệu tác động toán học tổng quát $\hat{L}$ khi thực hiện lên một hàm số $u(x_1,x_2,x_3,\ldots)$ có các biến số x_1, x_2, x_3,... thì sẽ thu được một hàm sóng mới $v(x_1, x_2,x_3,\ldots)$ cũng phụ thuộc vào các biến số đó, nghĩa là:

$$\hat{L}\ u(x_1, x_2,x_3,\ldots) = v(x_1, x_2,x_3,\ldots) \qquad 1(13)$$

Dưới ký hiệu $\hat{L}$ có thể là phép toán khác nhau như nhân, chia, lấy căn, lũy thừa, vi phân , tích phân,...

Thí dụ: nếu $\hat{L} = \dfrac{\partial}{\partial x}$, $u(x) = x^2 + a$

thì $\hat{L} = \dfrac{\partial}{\partial x}(x^2 + a) = 2x = v(x)$.

Vì các vi hạt có tính chất và đặc điểm chuyển động khác với các vật thể vĩ mô nên các phương pháp tính toán các đại lượng vật lý tương ứng cũng khác nhau. Toán tử là một khái niệm cơ bản trong phương pháp toán các đại lượng vi mô. Tuy nhiên, trong cơ học lượng tử, người ta chỉ sử dụng những toán tử phản ánh được tính chất của các vi hạt. Mỗi toán tử như vậy phải biểu diễn một đại lượng vật lý đo được bằng thực nghiệm (đại lượng thực) và được viết tượng trưng là:

$$L \rightarrow \hat{L} \qquad 1(14)$$

Nói cách khác là đại lượng vật lý L nào đó, thí dụ như: tọa độ, thế năng, động lượng, mômen động lượng, năng lượng toàn phần... của vi hạt đều được đối chiếu với một toán tử tương ứng $\hat{L}$.

Vì những lẽ trên, trong cơ học lượng tử các loại toán tử thường được dùng là:

- Toán tử tuyến tính

$\hat{L}$ được gọi là toán tử tuyến tính nên nó thỏa mãn điều kiện:

$$\hat{L}\,(c_1u_1 + c_1u_1 + \ldots) = c_1\hat{L}u_1 + c_1\hat{L}u_1 + \ldots = c_1v_1 + c_1v_1 + \ldots \qquad 1(15)$$

trong đó u_1, u_2 là các hàm sóng bất kỳ, c_1, c_2 là các hệ số.

Nếu so sánh 1(15) với 1(12) thì có thể thấy rằng việc dùng toán tử là phù hợp với nguyên lý chồng chất các trạng thái.

Những toán tử tuyến tính có thể là: phép nhân, vi phân cấp 1, cấp 2,... vì thỏa mãn điều kiện 1(15). Ngược lại, các phép lấy căn, lấy luỹ thừa, lấy logarit,... không phải là các toán tử tuyến tính.

- Toán tử tuyến tính tự liên hợp

$\hat{L}$ được gọi là toán tử tuyến tính tự liên hợp (hecmitic) nếu nó thỏa mãn đẳng thức:

$$\int u^*_1 \hat{L} u_2 dx = \int u_2 \hat{L}^* u^*_1 dx \qquad 1(16)$$

trong đó u^*_1 là hàm liên hợp phức của u_1; $\hat{L}^*$ là toán tử liên hợp phức của $\hat{L}$.

Thí dụ: $\hat{L} = i\dfrac{d}{dx}$ $\qquad \hat{L}^* = -i\dfrac{d}{dx}$

Muốn xác định một đại lượng nào đó của vi hạt ta cần chọn toán tử biểu diễn nó tương ứng. Người ta thường dựa vào dạng của đại lượng vật lý trong cơ học kinh điển để chọn toán tử.

- Toán tử tọa độ

Người ta chọn ngay tọa độ làm toán tử:

$$\hat{x} = x; \qquad \hat{y} = y; \qquad \hat{z} = z \qquad 1(17)$$

Thí dụ: viết $\hat{L}u$, khi $\hat{L} = x$, có nghĩa là lấy x nhân với u: $\hat{x}u = x.u$

- **Toán tử động lượng**

Toán tử động lượng được ký hiệu là $\hat{p}$

$$\hat{p} = -i.\hbar\nabla \qquad 1(18)$$

trong đó $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ là toán tử Nabla

Động lượng là một đại lượng véctơ có ba thành phần p_x, p_y, p_z ứng với ba trục tọa độ, vì vậy toán tử động lượng thành phần tương ứng:

$$\hat{p}_X = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}; \qquad \hat{p}_Y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}; \qquad \hat{p}_Z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}; \qquad 1(19)$$

- **Toán tử động năng**

Đối với các vật thể vĩ mô, động năng được xác định theo công thức:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Do đó trong cơ học lượng tử toán tử động năng có dạng tương tự:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \qquad 1(20)$$

Nếu thay các toán tử động lượng thành phần ở 1(19) vào biểu thức toán tử động năng 1(20) thì sẽ được:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 \qquad 1(21)$$

- **Toán tử thế năng**

Vì thế năng là hàm của tọa độ nên thế năng được chọn là toán tử thế năng:

$$\hat{u} = u(x, y, z) \qquad 1(22)$$

- **Toán tử năng lượng toàn phần**

Trong cơ học kinh điển năng lượng toàn phần bằng tổng động năng và thế năng:

$$H = E = T + U$$

Vì vậy, đối với vi hạt toán tử biểu diễn năng lượng toàn phần có dạng:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + u \qquad 1(23)$$

Và $\hat{H}$ được gọi là toán tử Hamilton. Với ký hiệu này, phương trình 1(6) sau khi thực hiện biến đổi sẽ có dạng:

$$(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + u)\psi = E.\psi \qquad 1(24)$$

hay:
$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad 1(25)$$

1(25) là phương trình Schrödinger ở dạng toán tử.

1.2.2. Công thức tổng quát để tính giá trị trung bình của một đại lượng vật lý

Như trên đã biết, vị trí của vi hạt chỉ có thể được xác định chính xác với một xác suất nào đó. Trong trường hợp này giá trị trung bình của một đại lượng vật lý có ý nghĩa quan trọng vì nó có liên quan đến xác suất. Bản thân xác suất lại được biểu thị qua hàm sóng. Vì vậy trong cơ học lượng tử người ta thừa nhận rằng giá trị trung bình $\bar{L}$ của một đại lượng vật lý L được biểu diễn bằng toán tử $\hat{L}$ và hàm sóng ψ đặc trưng cho trạng thái của vi hạt có mối liên hệ với nhau theo công thức:

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L}\psi dx \qquad 1(26)$$

Dựa vào định nghĩa có thể viết:

$$\bar{L}^* = \int \psi \hat{L}^* \psi^* dx \qquad 1(27)$$

và do đó $\hat{L}$ là toán tử tuyến tính tự liên hợp mà các vế phải của 1(26) và 1(27) bằng nhau nên các vế trái của chúng phải bằng nhau:

$$\bar{L} = \bar{L}^* \qquad 1(28)$$

Từ 1(28) ta thấy rằng một số ($\bar{L}$) bằng liên hợp phức với chính nó ($\bar{L}^*$). Điều đó chỉ có thể xảy ra khi số đó là số thực.

Vậy: Nếu một đại lượng vật lý được biểu diễn bằng toán tử tuyến tính tự liên hợp thì nó là một đại lượng thực và đó là lý do mà người ta phải dùng toán tử tuyến tính tự liên hợp trong cơ học lượng tử.

1. 2. 3. Phương trình toán tử tổng quát để xác định các đại lượng vật lý

Để đánh giá những kết quả đo riêng biệt một cách trung bình so với giá trị trung bình của một đại lượng vật lý, người ta dùng khái niệm độ lệch quân phương $\overline{\Delta L^2}$. Muốn xác định được $\overline{\Delta L^2}$, ta cần phải biết toán tử biểu diễn nó.

Độ lệch của một giá trị nào đó L so với giá trị trung bình $\bar{L}$ của đại lượng vật lý được tính theo công thức:

$$\Delta L = L - \bar{L} \qquad 1(29)$$

và các toán tử biểu diễn tương ứng là:

$$\hat{\Delta L} = \hat{L} - \bar{L} \qquad 1(30)$$

Vì $\hat{L}$ là toán tử tuyến tính tự liên hợp, $\bar{L}$ là một số nên $\hat{\Delta L}$ cũng là một toán tử tuyến tính tự liên hợp.

Bình phương của độ lệch và toán tử biểu diễn nó lần lượt là:

$$\Delta L^2 = (L - \bar{L})^2 \qquad 1(31)$$

$$\hat{\Delta L}^2 = (\hat{L} - \bar{L})^2 \qquad 1(32)$$

Giá trị trung bình của bình phương độ lệch gọi là độ lệch quân phương và theo công thức 1(26), có thể viết:

$$\overline{\Delta L}^2 = \int \psi^* \hat{\Delta L}^2 \psi dx \qquad 1(33)$$

Ta sẽ thấy rằng $\overline{\Delta L^2} \geq 0$. Thật vậy: Đặt $u_1 = \psi^*$; $u_2 = \hat{\Delta L}\psi$ và theo 1(26) và 1(27) có thể viết 1(33) ở dạng:

$$\overline{\Delta L^2} = \int \psi^* \hat{\Delta L}\, \hat{\Delta L} \psi dx = \int \hat{\Delta L} \psi\, \hat{L}^* \psi^* dx = \int |\hat{\Delta L}\psi|^2 dx \qquad 1(34)$$

Vì bình phương môđun của một hàm không thể âm nên $|\hat{\Delta L}\psi|^2 \geq 0$ và do đó từ 1(34) suy ra $\overline{\Delta L^2} \geq 0$.

Nếu xét trạng thái ψ_L (trạng thái của vi hạt được mô tả bằng hàm sóng ψ và có đại lượng vật lý tương ứng là L) và có kết quả đo L là duy nhất, nghĩa là $\bar{L} = L$ thì $\Delta L = L - \bar{L} = 0$ và do đó theo 1(34):

$$\overline{\Delta L^2} = \int |\hat{\Delta L}\psi|^2 dx = 0 \qquad 1(35)$$

Tích phân 1(35) chỉ bằng không khi $|\hat{\Delta L}\psi|^2 = 0$. Nhưng bình phương môđun của một hàm phức chỉ bằng không khi chính hàm đó bằng không: $\hat{\Delta L}\psi = 0$ hay theo 1(29) và 1(30) ta có:

$$(\hat{L} - \bar{L})\psi = (\hat{L} - L)\psi = 0,$$

do đó:

$$\hat{L}\psi = L\psi \qquad 1(36)$$

Đây chính là phương trình toán tử tổng quát để xác định các đại lượng vật lý L của vi hạt.

Muốn xác định một đại lượng vật lý nào đó ta cần thay $\hat{L}$ trong 1(36) bằng toán tử biểu diễn tương ứng. Thí dụ: để tính năng lượng toàn phần E của vi hạt thì phải thay toán tử $\hat{L}$ bằng toán tử Hamilton $\hat{H}$, khi đó L chính là E và phương trình 1(36) sẽ trở thành phương trình Schrödinger ở dạng toán tử như đã biết đến ở 1(25).

$\hat{L}$ thường là toán tử vi phân nên 1(36) là phương trình vi phân tuyến tính thuần nhất có nhiều nghiệm (nhiều ψ khác nhau). Nhưng chỉ có hàm sóng ψ nào mà thỏa mãn các điều kiện: giới nội, đơn trị và liên tục thì mới có ý nghĩa vật lý và được gọi là các *hàm riêng* của toán tử $\hat{L}$:

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots \psi_n \qquad 1(37)$$

Còn các giá trị của L tương ứng với mỗi hàm riêng như vậy:

$$L_1, L_2, L_3, \dots, L_n \qquad 1(38)$$

gọi là *trị riêng* của toán tử $\hat{L}$.

Trong cơ học lượng tử, những yêu cầu về hàm sóng (giới nội, đơn trị và liên tục) thường dẫn đến kết quả là: trong nhiều trường hợp những nghiệm thỏa mãn các điều kiện trên chỉ tồn tại với một số giá trị gián đoạn của L như ở 1(38). Khi đó ta có sự lượng tử hóa đại lượng L.

Tập hợp các trị riêng 1(38) tương ứng với các hàm riêng 1(37) của toán tử $\hat{L}$ phải là những giá trị đo được của đại lượng vật lý L được biểu diễn bằng toán tử $\hat{L}$.

Như vậy, để xác định một đại lượng vật lý của vi hạt, cần phải tiến hành các bước sau đây:

- Chọn toán tử biểu diễn đại lượng vật lý cần xác định
- Lập phương trình toán tử
- Giải phương trình đó để tìm các hàm riêng và trị riêng
- Tiến hành đo đại lượng vật lý đó bằng các phương pháp thực nghiệm
- Đối chiếu các kết quả tính toán và thực nghiệm để rút ra bản chất của hiện tượng.

Trong các chương tiếp theo, phương trình toán tử 1(36) sẽ được sử dụng ở dạng phương trình Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad 1(39)$$

(khi $\hat{L} = \hat{H}$ và L = E) để mô tả các trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử và phân tử, chuyển động quay và dao động của các nguyên tử trong phân tử. Kết quả giải phương trình Schrödinger: Các hàm riêng (ψ), trị riêng (E), các số lượng tử và các hệ quả suy ra được đặc trưng cho mỗi dạng chuyển động nói trên có vai trò quan trọng đặc biệt cho sự hình thành và phát triển lý thuyết hiện đại về cấu tạo nguyên tử, phân tử, liên kết hóa học, cấu trúc tinh thể, làm sáng tỏ bản chất lực tương tác nội tại phân tử và giữa các phân tử, trạng thái hóa trị trong các hợp chất tỉ lượng và không tỉ lượng, thiết lập mối quan hệ giữa các trạng thái vi mô và vĩ mô, sự phụ thuộc tính chất, khả năng phản ứng vào cấu trúc và biến đổi cấu trúc của các chất dưới tác dụng của nhiều yếu tố ảnh hưởng khác nhau. Đây cũng chính là cơ sở khoa học để giải quyết có hiệu quả nhiều vấn đề thực tiễn phong phú, đa dạng của hóa học và các lĩnh vực có liên quan.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 1

1. Phân tích những nguyên nhân dẫn đến sự ra đời cơ học mới - cơ học lượng tử.
2. Tính bước sóng ứng với các trường hợp:
   a. Chuyển động của electron trong nguyên tử hydro với vận tốc khoảng 10^6m/s.
   b. Chuyển động của một ôtô có khối lượng 1 tấn và vận tốc 100km/h
   c. Từ các kết quả tính được có nhận xét gì về sóng vật chất?
   d. Có thể phát hiện tính chất sóng của các vật thể vĩ mô bằng các công cụ (phương tiện) hiện có? Tại sao?

   (Đs: a. $\lambda = 7{,}2.10^{-10}$m = 7,2 $\mathring{A}$; b. $\lambda = 2{,}4.10^{-38}$m)

3. Áp dụng hệ thức bất định Heisenberg để tính bất định về vị trí, bất định về vận tốc trong các trường hợp sau đây và cho nhận xét:
   a. Electron chuyển động trong nguyên tử với giả thiết $\Delta v_x = 10^6$m/s, cho biết $m_e = 9{,}1.10^{-31}$kg; h =$6{,}625.10^{-34}$J.s
   b. Quả bóng bàn bay có khối lượng 10g còn vị trí có thể xác định chính xác đến Δx = 0,01mm

   (Đs: a. $\Delta x \approx 1{,}2.10^{-10}$m;b. $\Delta v_x \approx 0{,}012$m/s)

4. Phân tích ý nghĩa vật lý của hàm sóng.
5. Nguyên lý không thể phân biệt các vi hạt đồng nhất và hệ quả rút ra được từ nguyên lý này.
6. Tại sao nói: Nguyên lý Pauli, một cách tổng quát, được suy ra từ tính chất phản đối xứng của hàm sóng toàn phần của hệ hạt Fermi?
7. Vì những lẽ gì mà các toán tử tuyến tính và tuyến tính tự liên hợp được sử dụng trong cơ học lượng tử?
8. Phân tích mối quan hệ giữa hàm sóng, giá trị trung bình của một đại lượng vật lý và toán tử biểu diễn nó.
9. Cho biết các bước cần phải tiến hành để xác định một đại lượng vật lý.



CHƯƠNG 2

CẤU TRÚC ELECTRON NGUYÊN TỬ

2.1. NGUYÊN TỬ HYĐRO VÀ CÁC ION GIỐNG HYĐRO

Nguyên tử hyđro và các ion giống hyđro như He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}...là các tiểu phân (vi hạt) hóa học đơn giản nhất gồm một hạt nhân nguyên tử và một electron. Vì vậy, ta có thể giải phương trình Schrödinger cho các tiểu phân hóa học này một cách chính xác, nghĩa là có thể tìm được chính xác các mức năng lượng của electron và các hàm sóng mô tả các trạng thái tương ứng của nó.

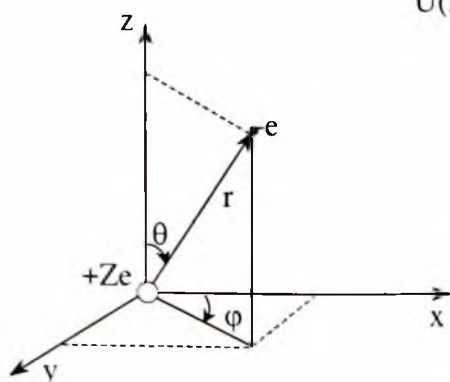
Trên cơ sở các kết quả tìm được, có thể giải thích cấu tạo của nguyên tử hyđro và các ion giống hyđro, đồng thời khảo sát cấu tạo của các tiểu phân phức tạp hơn như các nguyên tử nhiều electron và phân tử.

2.1.1. Phương trình Schrödinger

Gọi M là khối lượng của hạt nhân nguyên tử, +Ze là điện tích của nó, Z là số thứ tự của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn $Z_H = 1$; $Z_{He} = 2$; $Z_{Li} = 3$;...còn electron có khối lượng là m_e và điện tích là -e.

Giả sử hạt nhân nguyên tử ở vị trí gốc tọa độ (hình 2.1) và ở thời điểm nào đó, electron ở vị trí cách hạt nhân một khoảng r. Thế năng tương tác hút giữa hạt nhân nguyên tử và electron sẽ là:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \qquad 2(1)$$



Hình 2.1
Sự liên hệ giữa tọa độ Đêcac và tọa độ cầu.

$$\left.\begin{aligned} & z = r\cos\theta \\ & x = r\sin\theta\cos\varphi \\ & y = r\sin\theta\sin\varphi \\ & r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ & 0 \le r \le \infty;\ 0 \le \theta \le \pi; \\ & 0 \le \varphi \le 2\pi \end{aligned}\right\} \qquad 2(2)$$

Vì M >> m_e nên có thể xem hạt nhân là đứng yên và electron thì chuyển động. Thay $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ và $m = m_e$ vào phương trình Schrödinger tổng quát 1(6) sẽ được phương trình

Schrödinger mô tả chuyển động của electron duy nhất trong nguyên tử hydro hoặc trong các ion giống hydro:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{Ze^2}{r})\psi = 0 \qquad 2(3)$$

theo 2(1), U(r) chỉ phụ thuộc vào r và có cùng một giá trị ở những vị trí cách hạt nhân nguyên tử một khoảng r như nhau. Nói khác đi là, trong trường hợp này, trường thế hạt nhân có tính chất đối xứng cầu (đối xứng xuyên tâm) và vì vậy, để thuận lợi cho việc giải phương trình 2(3), người ta dùng tọa độ cầu (r,θ,φ) thay cho tọa độ Đêcac (x,y,z). Mối liên hệ giữa các tọa độ này được biểu thị ở 2(2).

Thay 2(2) vào 2(3) ta được phương trình Schrödinger ở dạng tọa độ cầu:

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{Ze^2}{r})\psi = 0 \qquad 2(4)$$

trong đó ψ là hàm sóng phụ thuộc vào ba biến số r, θ, φ và có thể viết

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \qquad 2(5)$$

Nếu thay 2(5) vào 2(4) và biến đổi thì 2(4) có dạng:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{Ze^2}{r})r^2 = -\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \qquad 2(6)$$

trong đó, vế trái chỉ phụ thuộc vào r, vế phải chỉ phụ thuộc vào θ và φ, do đó để thỏa mãn phương trình 2(6) với mọi giá trị của r, θ và φ thì cả hai vế trái và phải của nó phải bằng một hằng số c = ℓ (ℓ +1). Sau khi biến đổi ta được:

$$\frac{\sin}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + c\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \qquad 2(7)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \left[\frac{8\pi^2 m_e}{h^2}(E + \frac{Ze^2}{r})r^2 - \frac{c}{r^2}\right]R = 0 \qquad 2(8)$$

Ta lại để ý rằng trong 2(7) vế trái chỉ phụ thuộc vào θ, vế phải chỉ phụ thuộc vào φ nên cả hai vế phải bằng một hằng số m^2. Từ đó, ta có:

$$\frac{\sin}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + c\sin^2\theta = m^2 \qquad 2(9)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \qquad 2(10)$$

Như vậy là từ một phương trình phức tạp 2(4) chứa ba biến số thu được ba phương trình 2(8), 2(9) và 2(10) đơn giản hơn, mỗi phương trình chỉ chứa một biến số tương ứng r, θ và φ. Giải các phương trình này ta sẽ biết được năng lượng của electron E, hàm bán kính

R(r), các hàm góc Θ(θ), Φ(φ) và do đó biết được hàm sóng ψ(r, θ, φ) 2(5). Để ψ có ý nghĩa vật lý thì R, Θ và Φ cũng phải thoả mãn các điều kiện như của ψ, nghĩa là phải đơn trị, giới nội, liên tục và bằng không khi ở vô tận.

2.1.2. Giải phương trình Schrödinger

Ở đây ta chỉ giải phương trình đơn giản nhất 2(10) để biết nguyên tắc cách giải, hiểu được nghiệm của phương trình cũng như các thông số khác xuất hiện trong khi giải phải thỏa mãn các điều kiện toán học và ý nghĩa vật lý gì. Còn các phương trình 2(8) và 2(9) khác phức tạp ta chỉ đưa ra các kết quả để phân tích ý nghĩa của chúng và sẽ là cơ sở cho việc nghiên cứu xác định cấu trúc electron nguyên tử nhiều electron, cấu tạo phân tử và liên kết hóa học cũng như các tính chất vật lý, hóa lý, khả năng tương tác và biến đổi hóa học của các chất phản ứng.

Để giải phương trình 2(10), ta viết nó ở dạng:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2.\Phi = 0 \qquad 2(11)$$

với nghiệm được chọn là:

$$\Phi = Ae^{k\varphi} \qquad 2(12)$$

trong đó, A và k là các hệ số khác 0. Từ đó, ta có:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = Ak^2e^{k\varphi} \qquad 2(13)$$

Thay các biểu thức Φ và $\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$ ở 2(12) và 2(13) vào 2(11) sẽ được:

$$Ak^2e^{k\varphi} + m^2Ae^{k\varphi} = 0 \qquad 2(14)$$

hoặc

$$(k^2 + m^2)A\,e^{k\varphi} = 0 \qquad 2(15)$$

vì $Ae^{k\varphi} \neq 0$ nên 2(15) cho thấy $k^2 + m^2 = 0$ và $k = \sqrt{-m^2} = \pm im$

Do đó:

$$\Phi = Ae^{\pm im\varphi} \qquad 2(16)$$

Muốn Φ là đơn trị thì φ phải biến thiên một góc 2π nghĩa là

$$\Phi_{\varphi=0} = \Phi_{\varphi=2\pi} \qquad 2(17)$$

và từ 2(16) và 2(17) suy ra:

Khi φ = 0 thì: $$\Phi_{\varphi=0} = A \qquad 2(18)$$

Khi φ = 2π thì: $$\Phi_{\varphi=2\pi} = Ae^{\pm 2im\pi} \qquad 2(19)$$

So sánh 2(18) và 2(19) ta được:

$$e^{\pm 2im\pi} = 1 \qquad 2(20)$$

và theo công thức Euler có thể viết 2(20) ở dạng:

$$e^{\pm 2im\pi} = \cos 2\pi m \pm i\sin 2\pi m = 1 \qquad 2(21)$$

Đẳng thức 2(21) chỉ đúng khi:

$$m = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3;... \qquad 2(22)$$

trong đó m được gọi là số lượng tử từ. Hệ số A của hàm Φ ở 2(12) được xác định theo điều kiện chuẩn của Φ:

$$\int_0^{2\pi} \Phi\Phi^* d\varphi = \int_0^{2\pi} A.e^{im\varphi}.A.e^{-im\varphi} d\varphi = 1 \qquad \text{hay} \qquad A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1.$$

Từ đó suy ra $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. Vậy $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$, hoặc sau khi biến đổi, người ta thường biểu thị Φ ở dạng không chứa số ảo i:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(m.\varphi) \text{ và } \Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(m.\varphi) \qquad 2(23)$$

Giải phương trình 2(8) sẽ thu được năng lượng toàn phần của electron trong nguyên tử:

$$E_n = -\frac{2.\pi^2 Z^2.m_e.e}{h^2}.\frac{1}{n^2} \qquad 2(24)$$

trong đó: $n = 1, 2, 3, 4, 5, ...,\infty$ 2(25)

gọi là số lượng tử chính.

Vì Φ ở 2(23) chứa m nên có thể viết:

$$\Phi(\varphi) = \Phi_m(\varphi) \qquad 2(26)$$

Tương tự, sau khi giải các phương trình 2(8) và 2(9), ta sẽ được:

$$R(r) = R_{n\ell}(r) \qquad 2(27)$$

và $\Theta(\theta) = \Theta_{\ell m}(\theta)$ 2(28)

trong đó: $\ell = 0, 1, 2, ..., n-1$ 2(29)

gọi là số lượng tử orbital.

Thay các hàm R, Θ và Φ vừa tìm được vào 2(5) ta sẽ tìm được hàm sóng ψ:

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\,\Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi) \qquad 2(30)$$

$R_{n\ell}(r)$ chứa n, ℓ và chỉ phụ thuộc vào bán kính r nên gọi là hàm bán kính, còn $\Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ chứa ℓ , m và chỉ phụ thuộc vào các góc θ, φ nên được gọi là hàm góc (phần góc) của hàm sóng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ chứa n, ℓ , m và phụ thuộc vào r, θ, φ.

Phần góc còn được kí hiệu:

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi) \qquad 2(31)$$

Và do đó biểu thức 2(30) có thể viết ở dạng:

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \qquad 2(32)$$

Một số biểu thức cụ thể của hàm sóng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ được ghi ở bảng 2(1).

Cũng như số lượng tử m, ở 2(22), sự xuất hiện số lượng tử n ở 2(25) và số lượng tử ℓ ở 2(29) trong khi giải phương trình Schrödinger đều phải thỏa mãn các điều kiện toán học và ý nghĩa vật lý của năng lượng E_n và hàm sóng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$.

Giữa các số lượng tử n, ℓ và m có mối liên hệ:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, ..., \infty \\ \ell &= 0, 1, 2, 3, ..., n-1 \qquad 2(33) \\ m &= 0, \pm1, \pm2, \pm3, ..., \pm\ell \end{aligned}$$

Như vậy, việc giải phương trình Schrödinger 2(3) cho ta các kết quả về năng lượng toàn phần E_n, hàm sóng tọa độ không gian $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ và các số lượng tử n, ℓ , m đặc trưng cho các trạng thái chuyển động khác nhau của electron trong nguyên tử hydro và các ion giống hydro.

2.1.3. Phân tích các kết quả

2.1.3.1. Các mức năng lượng electron (trị riêng), số lượng tử chính và quang phổ nguyên tử

Biểu thức 2(24) cho thấy: Đối với nguyên tử của một nguyên tố hóa học cho trước thì $\frac{2.\pi^2.Z^2.m.e^4}{h^2}$ =const, do đó năng lượng của electron chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n:

$$E_n = -\text{ const}\frac{1}{n^2} \qquad 2(34)$$

Theo 2(25), vì n chỉ nhận những giá trị gián đoạn nên E_n cũng chỉ nhận những giá trị gián đoạn (bị lượng tử hóa). Dấu "-" trong biểu thức 2(34) cho thấy khi n = 1 thì năng lượng E_1 của electron trong nguyên tử là thấp nhất (trạng thái cơ bản), nghĩa là electron liên kết bền nhất với hạt nhân nguyên tử. Theo chiều tăng của n = 2, 3, 4,... năng lượng của electron tăng lên tương ứng E_2, E_3, E_4,...(các trạng kích thích) làm cho liên kết giữa electron và hạt nhân yếu đi. Khi n=∞, ta có $E_n = E_\infty = 0$, electron bị tách khỏi nguyên tử thành electron chuyển động tự do, nghĩa là nguyên tử bị ion hóa.

Năng lượng E_n có thể được đo bằng các đơn vị khác nhau: cal, kcal, J, kJ, eV(electron-von), 1eV = $1,6021.10^{-19}$J,...

Đối với nguyên tử hydro: Z = 1 và theo 2(24) ta có:

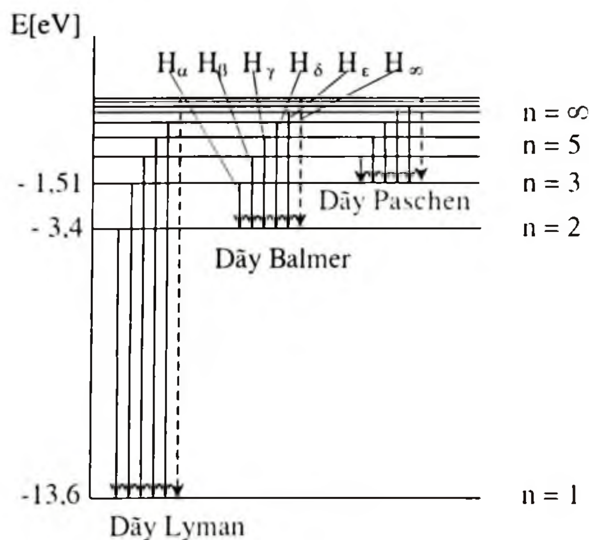
$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e . e^4}{h^2} . \frac{1}{n^2} \quad [erg] \qquad 2(35)$$

$$E_n = -13,6 . \frac{1}{n^2} \quad [eV] \qquad 2(36)$$

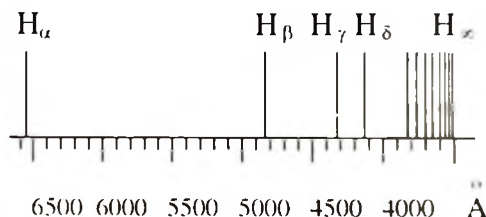
Từ 2(36) suy ra:

- Khi n = 1 → E_1 = -13,6. EV, nghĩa là ở trạng thái cơ bản, electron trong nguyên tử hydro có năng lượng bằng –13,6 eV;
- Khi n = 2 → $E_2 = -13,6.\frac{1}{2^2} = -3,4$eV;
- Khi n = 3 → $E_3 = -13,6.\frac{1}{3^2} = -1,51$eV;...; và
- Khi n = ∞ → $E_\infty = 0$

Sơ đồ phân bố các mức lượng và các bước chuyển dời lượng tử của electron trong nguyên tử hydro được biểu thị ở hình 2.1



Hình 2.1. *Các mức năng lượng và các bước chuyển dời electron trong nguyên tử hydro*



H_α: n' =3 → n =2; λ =6562,8 Å (đỏ)

H_β: n' =4 → n =2; λ =4861,3 Å (lam)

H_γ: n' =5 → n =2; λ =4340,5 Å (chàm)

H_δ: n' =6 → n =2; λ =4107,1 Å (tím)

Hình 2.2. *Phổ nhìn thấy của hydro nguyên tử (Dãy Balmer)*

Ở điều kiện bình thường, electron độc thân trong nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản 1.1. Khi bị kích thích (được cung cấp năng lượng), electron chuyển lên các orbital có năng lượng cao hơn (n≥2). Vì trạng thái kích thích không bền nên chỉ trong khoảng thời gian $10^{-8} \div 10^{-10}$s, electron lại chuyển về các trạng thái có năng lượng thấp hơn, có thể qua nhiều bước nhảy và cuối cùng trở về trạng thái cơ bản.

Khi chuyển từ mức năng lượng cao $E_{n'}$ về mức năng lượng thấp E_n (n'>n), năng lượng của electron giảm đi một lượng đúng bằng năng lượng của một photon

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = h\nu = hc\frac{1}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad 2(37)$$

trong đó: $h = 6,625.10^{-34}$J.s là hằng số Planck

ν [s^{-1} hay Hz] là tần số- số chu kỳ trong 1 giây

λ [m, $\overset{o}{A}$, nm,...] - bước sóng ($1\overset{o}{A} = 10^{-8}$cm $= 10^{-10}$m $= 10^{-9}$nm)

$\bar{\nu}\,[cm^{-1}] = \dfrac{1}{\lambda[cm]}$ - số sóng.

Từ 2(37) ta có:

$$\bar{\nu} = \frac{E_{n'}}{h.c} - \frac{E_n}{h.c} = T_{n'} - T_n \qquad 2(38)$$

trong đó: $T_{n'} = \dfrac{E_{n'}}{h.c}$; $T_n = \dfrac{E_n}{h.c}$ là các số hạng quang phổ tương ứng với các số lượng tử n và n'. Áp dụng 2(35) vào 2(38) ta có:

$$\bar{\nu} = \frac{2.\pi^2 m_e e^4}{h^3.c}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad 2(39)$$

ở đây $R_H = \dfrac{2.\pi^2 m_e e^4}{h^3.c} = 109678\ cm^{-1}$ là hằng số Rydberg.

Như vậy, mỗi bước chuyển dời electron n' → n sẽ cho một bức xạ đơn sắc có tần số ν hoặc bước sóng hay số sóng $\bar{\nu}$ được tính theo 2(37) hoặc 2(39) và máy quang phổ ghi được một vạch phổ tương ứng. Tập hợp các vạch phổ sẽ cho một dãy vạch phổ bức xạ của nguyên tử hydro:

Dãy Lyman: Được Lyman tìm ra năm 1916 gồm các vạch có số sóng:

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad 2(40)$$

ứng với các chuyển mức n'= 2, 3, 4,..., ∞ về n=1 (hình 2.1). Vì ΔE lớn nên theo 2(37), dãy vạch này nằm trong vùng tử ngoại (UV).

Khi n'=∞ → n = 1, nghĩa là bước chuyển electron từ mức có năng lượng cao nhất $E_\infty = 0$ về mức năng lượng thấp nhất E_1 =-13,6eV (tính theo 2(36)), do đó ΔE = 13,6 eV và theo 2(40) ta có vạch giới hạn $\bar{\nu} = \dfrac{1}{\lambda} = R_H$ hay vạch giới hạn của dãy Lyman có bước sóng

$\lambda = \dfrac{1}{R_H} = \dfrac{1}{109678} = 912.10^{-8} = 912\,\overset{o}{A}$.

Dãy Balmer: thu được khi thực hiện chuyển mức n'>3 → n = 2 (hình 2.2) gồm các vạch có số sóng.

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad 2(41)$$

Các bức xạ này nằm trong vùng nhìn thấy và được Balmer phát hiện năm 1885.

Dãy Paschen: (1908): Các vạch phổ thu được do sự chuyển electron từ các mức năng lượng có n'≥4 về mức năng lượng có n=3 hợp thành dãy Paschen. Những bức xạ này nằm trong miền hồng ngoại (IR) có số sóng $\bar{\nu}$ được tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad 2(42)$$

n'= 4, 5, 6,...∞

Ngoài ra phổ bức xạ của nguyên tử hydro còn có các vạch:

Dãy Brackett (1922): các vạch phổ thu được của dãy này do electron chuyển từ các trạng thái n' ≥ 5 về trạng thái n=4, có số sóng:

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad 2(43)$$

n'=5, 6, 7,...∞

Dãy Pfund (1924) : Dãy Pfund xuất hiện do các bước nhảy electron từ n'≥ 6 về n = 5 với các số sóng tương ứng được tính theo công thức:

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \qquad 2(44)$$

n'= 6, 7, 8, ...∞

2.1.3.2. Orbital nguyên tử (AO)

Các hàm sóng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ (bảng 2.1) là nghiệm riêng của phương trình Schrödinger mô tả những trạng thái khác nhau của electron trong nguyên tử. Theo ý nghĩa vật lý của hàm sóng thì $\psi^2_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ chính là mật độ xác suất tìm thấy electron ở vị trí nào đó ứng với tọa độ (r,θ,φ) trong không gian bao quanh hạt nhân nguyên tử. Vì electron mang điện tích và chuyển động liên tục với vận tốc rất lớn (~10^8cm/s) nên tập hợp các vị trí nói trên tạo thành đám mây electron có xác suất tìm thấy nó khoảng 0,95 (tập trung ~95% điện tích electron). Điều vừa phân tích là phù hợp với quan điểm cơ học lượng tử: trong nguyên tử, electron chuyển động không theo một quỹ đạo xác định nào. Do vậy, khái niệm "quỹ đạo" được thay bằng "đám mây electron". Hình dạng, kích thước, sự định hướng không gian và sự phân bố điện tích của đám mây electron phụ thuộc vào hàm sóng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$.

Bảng 2.1: Các hàm sóng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ (orbital) của nguyên tử hydro (ứng với n = 1, 2, 3)

Các số lượng tử			Hàm sóng	Phần bán kính $R_{n\ell}(r)$	Phần góc
n	ℓ	m	$\psi_{n\ell m}(r,\varphi,\theta)$		$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta).\Phi_m(\varphi)$
1	0	0	$\psi_{100} = \psi_{1s}$	$2e^{-r}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	0	0	$\psi_{200} = \psi_{2s}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	1	0	$\psi_{210} = \psi_{2pz}$		$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{Z}{r}$
2	1	1	$\psi_{211} = \psi_{2px}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}r.e^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{x}{r}$
2	1	-1	$\psi_{21-1} = \psi_{2py}$		$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{Z}{r}$
3	0	0	$\psi_{300} = \psi_{3s}$	$\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18r+2r^2)e^{-r/3}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
3	1	0	$\psi_{310} = \psi_{3pz}$		$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{z}{r}$
3	1	1	$\psi_{311} = \psi_{3px}$	$\frac{4}{81\sqrt{6}}(6r-r^2)e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{x}{r}$
3	1	-1	$\psi_{31-1} = \psi_{3py}$		$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{y}{r}$
3	2	0	$\psi_{320} = \psi_{3dz^2}$		$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{16\pi}}\frac{3z^2-r^2}{r^2}$
3	2	1	$\psi_{321} = \psi_{3dxz}$		$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{xz}{r^2}$
3	2	-1	$\psi_{32-1} = \psi_{3dyz}$		$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}}.\frac{yz}{r^2}$
3	2	2	$\psi_{322}=\psi_{3d(x^2-y^2)}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}r^2e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{16\pi}}\sin^2\theta\cos2\varphi = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{16\pi}}.\frac{x^2-y^2}{r^2}$
3	2	-2	$\psi_{32-2} = \psi_{3dxy}$		$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{16\pi}}\sin^2\theta\sin2\varphi = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{16\pi}}.\frac{xy}{r^2}$

Vì vậy: hàm sóng tọa độ không gian $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ mô tả trạng thái 1 electron trong trường lực của hạt nhân nguyên tử được gọi là orbital nguyên tử (Atomic Orbital) và viết tắt là AO.

Do đó, muốn hiểu rõ đặc điểm của các AO ta cần xem xét và để đơn giản viết là $\psi_{n\ell m}$. Mỗi hàm sóng (AO) như vậy được đặc trưng bằng tập hợp 3 số lượng tử n, ℓ,m có mối quan hệ như đã được thể hiện ở 2(33).

Đối với số lượng tử orbital ℓ, ngoài các giá trị bằng số, người ta còn dùng kí hiệu bằng chữ tương ứng:

$$\left.\begin{array}{rl} & \ell = 0,\ 1,\ 2,\ 3,... \\ \text{kí hiệu:} & s,\ p,\ d,\ f,... \end{array}\right\} \qquad 2(45)$$

còn phía bên trái các kí tự này thì ghi số lượng tử chính, thí dụ, ta có các trạng thái 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ...đều được suy ra từ 2(33) và 2(44). Thật vậy:

Nếu n = 1, thì theo 2(33) ta có ℓ = 0 và m = 0 và chú ý đến 2(45) ta thấy electron ở trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi_{n\ell m} = \psi_{100} = \psi_{1s}$ (AO 1s) và năng lượng tương ứng được tính theo 2(36): $E_n = E_1 = -\dfrac{13{,}6}{1^2} = -13{,}6$ (eV)

Khi n = 2, suy ra ℓ = 0, 1 và m = 0, ±1

n = 2, ℓ = 0, m = 0 : có 1 hàm sóng $\psi_{200} = \psi_{2s}$ (AO 2s)

n = 2, ℓ = 1, m = 0; ±1 : có 3 hàm sóng ứng với 3 giá trị của m:

m = 0 : $\psi_{210} = \psi_{2pz}$ (AO 2pz)

m = 1 : $\psi_{211} = \psi_{2px}$ (AO 2px)

m = -1 : $\psi_{21-1} = \psi_{2py}$ (AO 2py)

Các chữ x, y, z ghi bên phải ký hiệu 2p để chỉ rằng các hàm sóng ψ_{2px}, ψ_{2py}, ψ_{2pz} phụ thuộc vào các tọa độ x, y, z (xem bảng 2.1). Cả 4 hàm sóng ψ_{2s}, ψ_{2px}, ψ_{2py} và ψ_{2pz} cùng có một mức năng lượng.

Trường hợp n = 3, do đó ℓ = 0, 1, 2 và m = 0, ±1, ±2:

n = 3, ℓ = 0, m = 0 : có 1 hàm sóng $\psi_{300} = \psi_{3s}$ (AO 3s)

n = 3, ℓ = 1, m = 0, ±1 : tương tự như 2p:

m = 0 : $\psi_{310} = \psi_{3pz}$ (AO 3pz)

m = 1 : $\psi_{311} = \psi_{3px}$ (AO 3px)

m = -1 : $\psi_{31-1} = \psi_{3py}$ (AO 3py)

n = 3, ℓ = 2, m = 0, ±1, ±2 : có 5 hàm sóng ứng với 5 giá trị của m:

m = 0 : $\psi_{320} = \psi_{3dz^2}$ (AO $3dz^2$)

m = 1 : $\psi_{321} = \psi_{3dxz}$ (AO 3dxz)

m = -1 : $\psi_{32-1} = \psi_{3dyz}$ (AO 3dyz)

m = 2 : $\psi_{322} = \psi_{3d(x^2-y^2)}$ (AO $3d(x^2-y^2)$)

m = -2 : $\psi_{32-2} = \Psi_{3dxy}$ (AO 3dxy)

Vậy khi n =3 có tất cả 9 hàm sóng (1hàm ψ_{3s}, 3hàm ψ_{3p} và 5 hàm ψ_{3d}) cùng ứng với một mức năng lượng $E_n = E_3 = -\dfrac{13{,}6}{3^2} = -1{,}51$(eV)

Từ các thí dụ trên ta có thể tổng quát hóa như sau: Nếu n có một giá trị cho trước nào đó thì theo 2(33):

- Khi ℓ có một giá trị xác định thì sẽ có $(2\ell + 1)$ giá trị của m tương ứng với $(2\ell + 1)$ hàm sóng.
- Khi ℓ biến thiên từ 0 đến n - 1 thì số hàm sóng sẽ là:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell + 1) = 1+3+5+7+...+2n-1 = n^2 \qquad 2(46)(*)$$

nghĩa là khi n có 1 giá trị xác định sẽ có n^2 hàm sóng $\psi_{n\ell m}$ (n^2 AO) ứng với một mức năng lượng $E_n = -\dfrac{13{,}6}{n^2}$ (eV)

Trạng thái có nhiều hàm sóng ứng với một mức năng lượng gọi là ***trạng thái suy biến*** và số hàm sóng đó được gọi là ***độ suy biến***. Thí dụ: Đối chiếu với các trường hợp cụ thể nói trên ta thấy:

Trạng n = 1 chỉ có 1 hàm sóng ψ_{1s} ứng với mức E_1= -13,6eV nên không phải là trạng thái suy biến.

Trạng thái n=2 có 4 hàm sóng ψ_{2s}, ψ_{2px}, ψ_{2py}, ψ_{2pz} với cùng 1 mức năng lượng E_2=-3,4eV là suy biến và độ suy biến bằng 4.

Trạng thái n = 3 cũng là suy biến với độ suy biến bằng 9.

Như đã biết, dưới tác dụng của các trường lực ngoài như điện trường (hiệu ứng Stark), từ trường (hiệu ứng Zeeman), từ một mức năng lượng ban đầu của electron bị tách thành nhiều mức khác nhau và do đó làm mất sự suy biến (khử suy biến). Tương tự, hiện tượng tách năng lượng cũng diễn ra trong trường tinh thể (trường ligan) và sẽ được đề cập đến khi nghiên cứu liên kết hóa học trong các phức chất.

(*) 2(46) chính là tổng của cấp số cộng $S_n = \left(\dfrac{u_1 + u_n}{2}\right)n$, trong đó: $u_1 = 1$; $u_n = 2n-1$ và công sai n=2.

2.1.3.3. Sự phân bố mật độ điện tích electron ở các trạng thái s, p, d

Để hiểu rõ hơn về các orbital, mối quan hệ của chúng với các mức năng lượng và các số lượng tử ta cần xét đến sự phân bố mật độ điện tích electron ở các trạng thái s, p, d.

- **Sự phân bố mật độ điện tích electron theo góc**

Muốn biết sự phân bố mật độ điện tích electron, ta cần xét đến phần góc $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ của hàm sóng $\psi_{n\ell m}$:

Đối với các trạng thái ns, nghĩa là khi n=1, 2, 3,..., ℓ = 0 và m = 0, ta thấy các hàm sóng ψ_{ns} chỉ phụ thuộc vào bán kính r mà không phụ thuộc vào các θ và φ vì theo bảng 2.1, phần góc $Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ là một hằng số. Vì vậy mà ở những vị trí trong không gian các hạt nhân nguyên tử cùng một khoảng cách r, ψ_{ns} có cùng một giá trị và do đó mật độ xác suất gặp electron ψ^2_{ns} có giá trị như nhau. Nói cách khác là đám mây electron hay AOs có dạng đối xứng cầu (hình 2.3).

Đối với trạng thái np: (n = 2, 3, 4,...; ℓ = 1, m = 0, ±1): từ bảng 2.1 ta thấy các hàm sóng ψ_{np} khác với ψ_{ns} ở chỗ: khi n có một giá trị xác định thì phần bán kính $R_{n\ell}(r)$ của ψ_{np} đều giống nhau nhưng phần góc $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ lại khác nhau theo các hướng khác nhau phụ thuộc vào các góc θ và φ. Điều đó được hiểu là ở những vị trí có cùng r, khi θ và φ nhận những giá trị khác nhau thì ψ_{np} và do đó ψ^2_{np} (mật độ xác suất tìm thấy electron ở trạng thái n tương ứng) sẽ khác nhau, nghĩa là các AO p không có tính chất đối xứng cầu như các AO s như được thể hiện ở hình 2.3.

Mối quan hệ 2(33) và bảng 2.1 cho thấy: Tất cả các trạng thái np (2p, 3p, ...) có ℓ =1; m=1, -1, 0 tương ứng với 3 hàm sóng ψ_p:

$\psi_{px}(m=1)$ có $Y_{11}(\theta,\varphi) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{x}{r}\right)$ 2(47)

$\psi_{py}(m=-1)$ có $Y_{1-1}(\theta,\varphi) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{y}{r}\right)$ 2(48)

$\psi_{z}(m=0)$ có $Y_{10}(\theta,\varphi) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{z}{r}\right)$ 2(49)

Dựa vào các biểu thức này và hệ trục tọa độ ở hình 2.1 suy ra:

ψ_{px} có giá trị cực đại khi sinθ =1 (θ = 90°) và cosφ = 1(φ = 0°). Để thoả mãn cả 2 điều kiện đó thì bán kính véctơ $\vec{r}$ phải ở vị trí trùng với trục x, nghĩa là ψ^2_{px} có giá trị cực đại dọc theo trục x. Tương tự có thể giải thích:

ψ_{py} và ψ^2_{py} có giá trị cực đại dọc theo trục y khi sinθ = 1 (θ = 90°) và sinφ =1 (φ = 90°).

ψ_{pz} và ψ^2_{pz} có giá trị cực đại dọc theo trục z với điều kiện cosθ = 1 (θ = 0°).

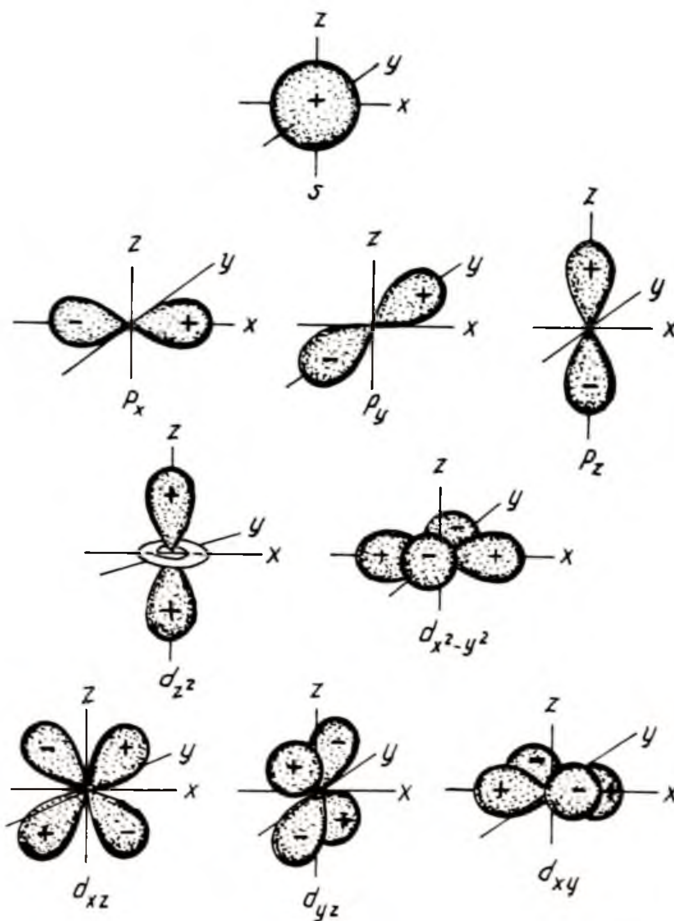
Như vậy, đối với bất kỳ trạng thái p nào cũng có 3 orbital p_x, p_y và p_z định hướng cực đại dọc theo ba trục tọa độ x, y, z tương ứng với 3 giá trị của số lượng tử từ m = 1, -1 và 0. Các AO p này có hình dạng quả tạ (hình 2.3). Dấu cả các orbital này phụ thuộc vào các tọa độ x, y và z. Cũng bằng cách như vậy ta xét cho:

Các trạng thái nd: (n = 3, 4, 5, ...; ℓ = 2; m = 0, ±1, ±2)

Tương ứng với 5 giá trị của m là 5 AO d có định hướng và dấu khác nhau (hình 2.3)

Các kí hiệu x, y, z, z^2, x^2-y^2, xz và xy ở phía dưới, bên phải của các AO p, d có ý nghĩa:

Xác định vị trí và sự định hướng cực đại của các hàm sóng Ψ_p, ψ_d tương ứng như sẽ được phân tích làm sáng tỏ hơn khi xét đến thuyết hóa trị định hướng, sự tương tác của các AO tạo thành liên kết hóa học ở chương 3.



Hình 2.3. *Các orbital nguyên tử s, p và d.*

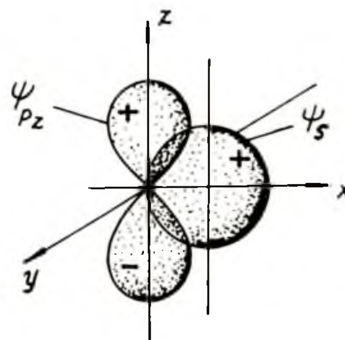
Đối với các hàm sóng ψ_s, ψ_p, ψ_d, ngoài tính chất chuẩn hóa thỏa mãn điều kiện 1(8) còn có tính chất trực giao, nghĩa là:

$$\int \psi_i \psi_j dv = 0 \qquad 2(50)$$

trong đó ψ_i và ψ_j là hai hàm sóng tương ứng với 2 orbital khác nhau. Thí dụ: hai orbital Ψ_s và Ψ_z là trực giao với nhau, vì: $\int \psi_s \psi_{pz} dv = 0$

Ta có thể thấy rõ điều này trên hình2.4: Tích phân $\int \psi_s \psi_{pz} dv$ có thể được chia thành hai tích phân có độ lớn bằng nhau nhưng ngược dấu nhau (do kết quả nhân dấu của ψ_{pz} và ψ_s), vì vậy, $\int \psi_s \psi_{pz} dv = 0$.

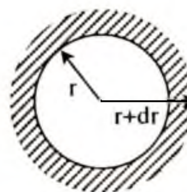
Tính chất trực giao nói trên của các AO sẽ là cơ sở để giải thích trường hợp không liên kết giữa các nguyên tử ở chương 3: Cấu tạo phân tử và liên kết hóa học.



Hình 2.4. *Tính chất trực giao của ψ_{pz} và ψ_s.*

- **Sự phân bố mật độ điện tích electron theo bán kính:** Xét phần bán kính $R_{n\ell}$ của hàm sóng $\psi_{n\ell m}$:

Các trạng thái ns: Vì xác suất tìm thấy electron trong trường hợp này, như trên đã phân tích, chỉ phụ thuộc vào bán kính r nên xác suất tìm thấy electron $\psi^2_{n\ell m}$ trong yếu tố thể tích dv được thay bằng hai hình cầu có bán kính tường ứng r và r+dr (hình 2.5) và do đó:



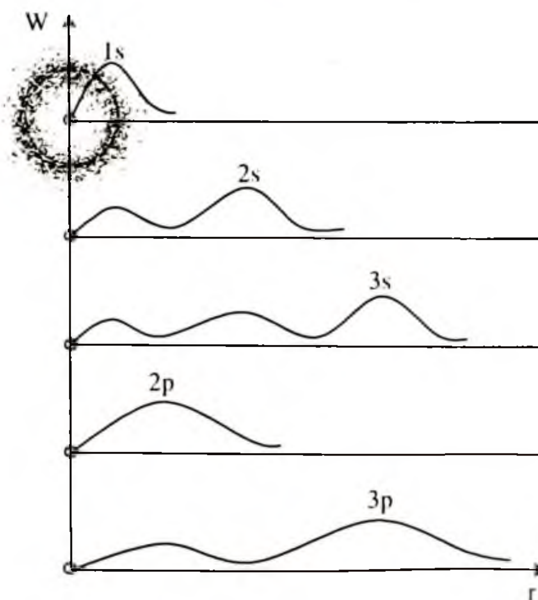
Hình 2.5. *Tiết diện lớp cầu (mây electron) chiều dày dr của electron ns.*

$$R_{n\ell}(r)dv = 4\pi R^2_{n\ell}(r)r^2dr \qquad 2(51)$$

là xác suất tìm thấy electron trong lớp cầu (lớp mây electron) có độ dày dr và

$$W(r) = 4\pi R^2_{n\ell}(r)r^2 \qquad 2(52)$$

chính là mật độ xác suất tìm thấy electron trên mặt cầu cách tâm hạt nhân nguyên tử một khoảng bằng r. Nếu cho r những giá trị khác nhau thì W(r) sẽ nhận được những giá trị khác nhau. Sự phụ thuộc W(r) vào r được biểu diễn ở hình 2.6 và cho thấy W(r) đi qua các vị trí cực đại và cực tiểu. Điều đó chứng tỏ xác suất gặp electron ở những vị trí khác nhau là khác nhau. Ta có thể tính được khoảng cách ứng với giá trị cực đại của W(r).



Hình 2.6. *Sự phụ thuộc W(r) vào r.*

Ở khoảng cách đó, mật độ điện tích của electron tập trung khoảng 90%.

Thí dụ: Khoảng cách đó đối với trạng thái 1s của nguyên tử hydro được tính như sau: Theo bảng 2.1 thì $R_{1s}(r) = 2e^{-r}$ và biểu thức 2(51) áp dụng cho trường hợp này có dạng

$W(r) = 4\pi(2e^{-r})r^2$. Điều kiện để W(r) đạt giá trị cực đại $\frac{dW(r)}{dr} = 0$. Giải phương trình này thu được r = 1 đơn vị nguyên tử, nghĩa là $r = a_0 = 0{,}529\,\mathring{A}$. Như vậy, xác suất tìm thấy electron trong nguyên tử hydro ở trạng thái 1s có giá trị cực đại tại vị trí cách hạt nhân nguyên tử một khoảng bằng bán Bohr thứ nhất a_0. Đường gạch đậm trên hình 2.6 biểu thị mặt hình cầu bán kính a_0 (đám mây electron 1s), tại đó điện tích electron chiếm khoảng 90%. Nếu chiếu hình cầu đó lên mặt phẳng ta sẽ được một đường tròn trùng với quỹ đạo Bohr thứ nhất. Điều đó có nghĩa là quỹ đạo Bohr không phải đặc trưng cho những vị trí duy nhất của electron trong nguyên tử mà là những vị trí có xác suất gặp electron lớn nhất.

Tương tự, ta cũng có thể xác định được các vị trí mà xác suất tìm thấy electron có giá trị cực đại ở các trạng thái khác như 2s, 3s, 2p, 3p,...trong nguyên tử. Các vị trí cực đại đó theo chiều tăng của số lượng chính n sẽ càng ở cách xa hạt nhân nguyên tử, nghĩa là kích thước của các đám mây electron hay orbital nguyên tử tăng lên.

Vì vị trí của electron chuyển động quanh hạt nhân là không xác định nên chỉ có thể tính được khoảng cách trung bình $\bar{r}$ gọi là kích thước của đám mây electron hay orbital nguyên tử:

$$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2}\right]\right\} \qquad 2(53)$$

Một cách gần đúng thấy rằng $\bar{r}$ tỉ lệ với n^2. Mặt khác, theo 2(34), năng lượng của electron trong nguyên tử tỉ lệ với n^2, do đó $\bar{r}$ tỉ lệ với năng lượng. Sự chuyển dịch electron từ orbital này sang orbital khác không những làm thay đổi năng lượng một cách gián đoạn mà còn kèm theo sự thay đổi nhảy vọt về kích thước các orbital do thay đổi n. Năng lượng càng cao (n càng lớn) thì kích thước của orbital càng lớn hay thể tích của đám mây electron càng tăng. Ngược lại, sự giảm năng lượng (n càng nhỏ) thì kích thước của orbital giảm đi, nghĩa là thể tích của đám mây electron càng bị co lại. Vì vậy, có thể nói rằng năng lượng của electron xác định kích thước orbital của nó.

2.1.3.4. Ý nghĩa của các số lượng tử

Vì các số lượng tử giữ vai trò quan trọng trong hóa học nên cần phải nắm vững ý nghĩa của chúng một cách có hệ thống hơn:

- ***Số lượng tử chính n***

n xác định năng lượng và kích thước của orbital nguyên tử. Khi n càng tăng thì năng lượng của orbital càng cao, kích thước của nó càng tăng (đám mây electron tương ứng càng lớn) và ngược lại, theo chiều giảm của n, năng lượng orbital càng thấp (đám mây bị co lại)

- ***Số lượng tử orbital ℓ***

ℓ xác định hình dạng hay tính chất đối xứng của orbital nguyên tử hay đám mây electron. Orbital s có đối xứng cầu, orbital p có tính chất đối xứng trục,... ngoài ra ℓ còn xác định mômen động lượng orbital:

$$M_\ell = \sqrt{\ell(\ell+1)}.\frac{h}{2\pi} = \sqrt{\ell(\ell+1)}.\hbar \qquad 2(54)$$

trong đó $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

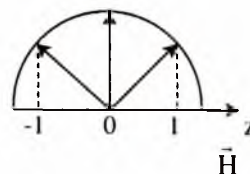
- ***Số lượng tử từ m***

m xác định hướng của các orbital. Theo 2(33), ứng với mỗi giá trị của số lượng tử ℓ có tất cả $2\ell+1$ giá trị của số lượng tử từ m = 0, ±1, ±2,... ,±ℓ, nghĩa là có $2\ell+1$ orbital (đám mây electron) định hướng khác nhau. Thí dụ: khi $\ell = 0$ thì m = 0, ta có orbital ψ_s hình cầu với mọi hướng như nhau. Khi $\ell = 1$ thì m nhận được ba giá trị 0, ±1 tương ứng với ba orbital ψ_{pz}, ψ_{px} và ψ_{py} định hướng theo ba trục tọa độ x, y, z. Khi $\ell = 2$ sẽ có 5 giá trị của m = 0, ±1, ±2 ứng với năm định hướng khác nhau của các hàm ψ_{dz^2}, ψ_{dxz}, ψ_{dyz}, $\psi_{d(x^2-y^2)}$ và ψ_{dxy} như đã được thể hiện ở hình 2.3

m xác định năng lượng electron nguyên tử dưới tác dụng của từ trường ngoài (hiệu ứng Zeeman được tìm ra năm 1896) hoặc điện trường ngoài (hiệu ứng Stark-1910): Khi có từ trường hay điện trường, mỗi orbital được đặc trưng bằng số lượng tử ℓ sẽ có $2\ell+1$ cách định hướng và tùy thuộc vào sự định hướng này mà electron nhận những giá trị năng lượng hơi khác nhau. Vì vậy, mỗi mức năng lượng $E_{n,\ell}$ được tách ra làm $2\ell + 1$ AO định hướng khác nhau (sự khử suy biến). Đó là nguyên nhân của sự tăng số vạch quang phổ khi có tác dụng của điện trường hay từ trường. Ngược lại, khi không có tác dụng của các trường lực ngoài như vậy thì $2\ell+1$ phân mức năng lượng (tương ứng với $2\ell+1$ định hướng khác nhau) sẽ chập làm một (trạng thái suy biến)

m còn xác định giá trị hình chiếu $M_\ell(z)$ của mômen động lượng orbital M_ℓ lên phương z của từ trường ngoài cường độ $\vec{H}$

$$M_\ell(z) = m\hbar \qquad 2(55)$$



Hình 2.7. *M_z mômen động lượng M của các electron p (ℓ =1; m=0, ±1).*

Thí dụ: Các giá trị hình chiếu M_z của mômen động lượng đối với các electron p được biểu thị trên hình 2.7.

2.1.4. Spin của electron

- ***Số lượng tử spin m_s***

Từ sự nghiên cứu chi tiết về quang phổ phát xạ nguyên tử đã phát hiện được *những vạch phổ kép* hay nói chung là *những vạch bội*, do đó, năm 1925 hai nhà bác học Hà Lan là Uhbenbeck và Goudsmit đã đưa ra giả thuyết về spin: Ngoài mômen động lượng orbital được xác định bằng số lượng tử ℓ, electron còn có một *mômen động lượng riêng* hay *mômen spin*. Sự xuất hiện mômen này, theo Uhbenbeck và Goudsmit, là do chuyển động riêng "tự quay" (spin) của electron quay chung quanh trục riêng của nó. Mặc dù sự tồn tai

mômen spin là thực tế khách quan, những cách giải thích của hai nhà bác học vẫn chưa được khoa học hiện đại chấp nhận, vì phương trình sóng Schrödinger phi tương đối 1(6) do chưa chú ý đến sự hiệu chính khối lượng theo thuyết tương đối Einstein, nên không thể phát hiện được sự tồn tại spin và vì vậy mà hàm sóng $\psi_{n\ell m}(x,y,z)$ tìm được chỉ phụ thuộc vào ba tọa độ không gian x, y, z đặc trưng cho ba chuyển động độc lập của electron. Nói khác đi là cả ba số lượng tử n, ℓ, m mới chỉ xác định sự chuyển động độc lập của electron xung quanh hạt nhân nguyên tử. Sau này (1928) Dirac, nhà bác học Anh đã dựa vào thuyết tương đối Einstein, tương đối hóa cơ học lượng tử và đã phát hiện được sự tồn tại của spin. Theo kết quả này thì:

- ***Mômen spin Ms*** có giá trị tuyệt đối:

$$M_s = \sqrt{s(s+1)}.\hbar \qquad 2(56)$$

trong đó s là số lượng có vai trò tương tự như số lượng tử ℓ. Tuy nhiên, đối với mọi electron, s có giá trị duy nhất: $s = \frac{1}{2}$. Vì vậy, s không xác định trạng thái của electron.

- ***Hình chiếu $M_{s(z)}$ của M_s*** lên phương z của trường lực ngoài được tính theo hệ thức:

$$M_{s(z)} = m_s\hbar \qquad 2(57)$$

Ở đây, $m_s = \pm s = \pm 1/2$ có vai trò như số lượng tử m. Vì m_s có thể có hai giá hai giá trị khác nhau đặc trưng cho trạng thái spin của electron nên m_s được gọi là *số lượng tử spin.*

- ***Mômen động lượng toàn phần M_j:*** vì m_s chỉ nhận có hai giá trị là +s và -s nên vécto mômen động lượng spin $\vec{M}_s$ chỉ có thể được định hướng hoặc là cùng chiều hoặc là ngược chiều với chiều của vectơ mômen động lượng orbital $\vec{M}_\ell$. Nói cách khác, mômen động lượng toàn phần có giá trị bằng tổng hay hiệu giá trị của mômen động lượng orbital và mômen động lượng spin và được xác định bởi số lượng tử j gọi là *số lượng tử nội:*

$$M_j = \sqrt{j(j+1)}.\hbar \qquad 2(58)$$

Với $j = \ell \pm s = \ell \pm \frac{1}{2}$. Như vậy, trong trường hợp chung: Ứng với một giá trị của ℓ có hai giá trị của j. Trong trường hợp $j = \ell + 1/2$ người ta nói rằng mômen động lượng orbital (kí hiệu là ↑) và mômen động lượng spin (kí hiệu là ↑) song song với nhau (↑↑). Ngược lại khi $j = \ell - \frac{1}{2}$ thì chúng đối song song nhau (↑↓). Riêng trường hợp $\ell = 0$, vì không có mômen động lượng orbital nên cũng không có sự định hướng tương đối của mômen spin với mômen động lượng orbital và j chỉ có một giá trị $j = \frac{1}{2}$.

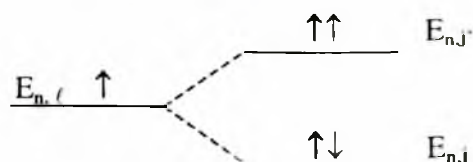
Do sự tồn tại của mômen spin nên nói chung, mỗi mức năng lượng $E_{n,\ell}$ được tách thành hai phân mức nằm gần nhau.

$E_{n,j'}$ với $j' = \ell + \frac{1}{2}$ 2(59)

$E_{n,j}$ với $j = \ell - \frac{1}{2}$ 2(60)

như được thể hiện ở hình 2.8.

Theo Uhbenbeck và Goudsmit thì đó chính là nguyên nhân của sự xuất hiện vạch kép của quang phổ, nói cách khác là *do tương tác spin-orbital.*



↑: Mômen động lượng orbital
↑: Mômen động lượng spin

Hình 2.8. *Hiệu ứng spin*

- **Mômen từ orbital μ_e:** vì là hạt mang điện tích nên khi chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử, ngoài mômen động lượng orbital M_ℓ, electron đồng thời còn có mômen từ orbital μ_e có liên hệ với mômen động lượng orbital:

$$\mu_e = \frac{e}{2m_e c} M_\ell = \frac{e.\hbar}{2m_e c}\sqrt{\ell(\ell+1)} = \beta\sqrt{\ell(\ell+1)} \quad 2(61)$$

trong đó: e, m_e là điện tích và khối lượng của electron, c là tốc độ ánh sáng trong chân không, β là manheton Bohr:

$$\beta = \frac{e.\hbar}{2m_e c} \quad 2(62)$$

Tương tự ta có:

- **Mômen từ spin μ_s** được sinh ra cùng với mômen spin M_s do electron tự quay quanh trục riêng và có mối liên hệ:

$$\mu_s = \frac{e}{2m_e c} M_s = \frac{e.\hbar}{2m_e c}\sqrt{s(s+1)} = \beta\sqrt{s(s+1)} \quad 2(63)$$

Spin cũng như khối lượng, điện tích, là một thuộc tính cơ bản của electron. Số lượng tử spin m_s có ý nghĩa quan trọng đối với lý thuyết cấu trúc electron nguyên tử và phân tử cho phép giải thích bản chất của liên kết cộng hóa trị từ tính, khả năng tương tác của các chất, cơ chế phản ứng hóa học,..., như sẽ được làm sáng tỏ ở các chương mục tiếp theo.

2.1.5. Spin và năng lượng electron

Như đã biết, kết quả giải phương trình Schrödinger phi tương đối 2(3) cho nguyên tử hydro thu được biểu thức năng lượng electron chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2.h^2} \quad 2(64)$$

Từ đó, đã tính toán và giải thích được sự xuất hiện các dãy vạch quang phổ như đã thể hiện ở các hình 2.1 và 2.2.

Tuy nhiên, dựa vào biểu thức E_n nói trên cũng không thể giải thích được cấu trúc tinh vi của các vạch quang phổ: Bằng các máy quang phổ có độ phân giải cao ta có thể quan sát

thấy một số vạch quang phổ trên hình 2.1 và hình 2.2 được tách thành nhóm vạch phân bố gần nhau. Điều đó có nghĩa là mỗi mức năng lượng E_n thực tế gồm một số mức nằm sát nhau.

Từ phương trình sóng tương đối hóa của Dirac, người ta thu được biểu thức năng lượng của electron trong nguyên tử hydro $E_{n,j}$ chính xác hơn so với E_n ở 2(64).

$$E_{n,j} = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2.h^2}\left\{1 + \frac{\alpha^2}{n}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)\right\} \qquad 2(65)$$

với $\alpha = \frac{2\pi e^2}{h.c} = \frac{1}{137}$ được gọi là hằng số cấu trúc tinh vi. Trong biểu thức 2(65) ta thấy, ngoài số lượng tử chính n, các mức năng lượng còn phụ thuộc vào số lượng tử nội j, nghĩa là nếu n có một giá trị cho trước còn j thay đổi thì $E_{n,j}$ sẽ nhận các giá trị khác nhau. Vì có sự tách mức năng lượng như vậy nên mỗi vạch quang phổ của hydro có thể được tách thành một số vạch phân bố sát nhau tạo thành cấu trúc tinh vi của vạch phổ mà số sóng $\bar{\nu}$ ứng với chuyển mức $E_{n',j'} \rightarrow E_{n,j}$, tương ứng như 2(38), được xác định:

$$\bar{\nu} = \frac{E_{n',j'}}{hc} - \frac{E_{n,j}}{hc} = T_{n',j'} - T_{n,j} \qquad 2(66)$$

với các quy tắc chọn lọc:

$$\Delta\ell = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1 \qquad 2(67)$$

$T_{n,j}$ ($T_{n',j'}$) gọi là số hạng quang phổ

Thí dụ: Xét cấu trúc tinh vi của vạch quang phổ H_α của nguyên tử hydro xuất hiện là do sự chuyển dời electron từ mức năng lượng $E_{n=3}$ về mức $E_{n=2}$.

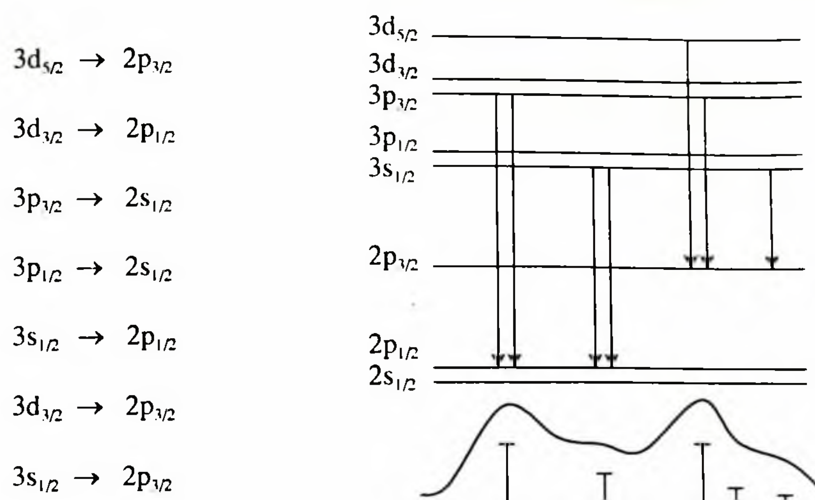
Với n = 2, theo 2(39) và 2(45) ta có các trạng thái 2s ($n = 2, \ell = 0$), và 2p ($n = 2, \ell = 1$) nhưng với cùng một mức năng lượng $E_{n=2}$ được tính theo 2(64) vì bỏ qua tương tác spin-orbital (j = 0).

Nếu tính đến j thì $2s_j$ và $2p_j$ phải khác nhau về năng lượng vì theo 2(65) và 2(66): $E_{n,j}$ hoặc $T_{n,j}$ và do đó các vạch quang phổ phụ thuộc vào cả n và j. Ở n cho trước, ứng với mỗi giá trị của ℓ sẽ có 2 giá trị $j = \ell \pm \frac{1}{2}$, trừ trường hợp $\ell = 0$ thì chỉ có một giá trị $j = \frac{1}{2}$ như đã được biết đến ở phần trên. Từ đó tìm được ba trạng thái $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ và $2p_{3/2}$ có năng lượng khác nhau bởi j khác nhau.

Với n=3: Bằng cách tương tự như trên ta thấy từ một mức năng lượng $E_{n=3}$ do tương tác spin-orbital mà tách thành 5 mức khác nhau bởi j: $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ và $3d_{5/2}$.

Như vậy, các mức năng lượng trong nguyên tử hydro ứng với n = 2 và n = 3 cũng như sự xuất hiện cấu trúc tinh vi của vạch H_α và cường độ tương đối của các vạch tinh vi này

được phản ánh trên hình 2.9. Theo quy tắc chọn lọc 2(67), những chuyển dời được phép ở đây là:



Hình 2.9. *Cấu trúc tinh vi của vạch phổ H_α.*

Theo các hệ thức Dirac 2(65) và 2(66), các mức năng lượng ứng với số lượng tử n và j giống nhau thì trùng nhau, trên hình 2.9, đó là các trường hợp $2p_{1/2}$ và $2s_{1/2}$; $3p_{1/2}$ và $3d_{3/2}$ và $3p_{3/2}$ (*). Vì vậy, chỉ có 5 cách chuyển dời và do đó vạch H_α được tách thành 5 vạch nằm sát nhau.

Bằng cách tương tự ta có thể xác định được cấu trúc tinh vi của các vạch quang phổ khác như H_β, H_γ,...

2.1.6. Spin và orbital toàn phần

Giải phương trình Schrödinger phi tương đối cho nguyên tử hydro và các ion giống hydro, về mặt lý thuyết, ta biết được những năng lượng của electron trong nguyên tử ở các trạng thái khác nhau và các hàm sóng tọa độ không gian $\psi_{n,\ell,m}(x,y,z)=\psi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)=\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ còn gọi là orbital nguyên tử (AO) mô tả các trạng thái một electron được đặc trưng bằng ba số lượng tử n, ℓ , m.

Trên cơ sở đó, cấu tạo nguyên tử, theo quan điểm hiện đại, được hiểu là: nguyên tử gồm có một hạt nhân được bao quanh bởi các đám mây electron hay còn gọi là các orbital nguyên tử (AO) có kích thước, hình dạng và định hướng không gian khác nhau.

(*) Trước đây, điều này vẫn được coi là hoàn toàn chính xác. Tuy nhiên, năm 1939 hai nhà quang phổ học Houston và Pasternack đã thấy có sự khác nhau giữa hai số hạng $2s_{1/2}$ và $2p_{1/2}$ vào khoảng $0{,}03 cm^{-1}$. Năm 1947, hai nhà vật lý Mỹ Lamb và Rutherford, bằng phương pháp quang phổ vô tuyến cũng đã chứng minh độ chuyển dịch đó vào khoảng 1000MHz ($1MHz = 1/3.10^{-4} cm^{-1}$) và nói chung đối với các số hạng khác của hydro (cùng n, j khác ℓ) độ chuyển dịch này đều quá nhỏ (tỉ lệ với n^{-3}).

Độ chuyển dịch trên gọi là *độ chuyển dịch Lamb* và được giải thích trong điện động lực học lượng tử bằng sự tương tác của điện tử trong nguyên tử với các thăng giáng bậc không của trường proton.

Vì electron đồng thời còn tham gia vào chuyển động độc lập thứ tư - tự quay xung quanh trục riêng được đặc trưng bằng số lượng tử spin $m_s = \pm\frac{1}{2}$ nên cả bộ bốn số lượng tử n, ℓ, m, m_s mới được xác định đầy đủ trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử và hàm sóng tương ứng phải là hàm sóng toàn phần (orbital toàn phần) $\Psi_{n\ell mm_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ chứa cả bốn số lượng tử đó và phụ thuộc vào tọa độ không gian (r, θ, φ) và tọa độ spin σ là kí hiệu biểu thị hai định hướng ngược chiều nhau của spin tương ứng với $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

Tập hợp bốn số lượng tử n, ℓ, m, m_s được kí hiệu là a, tập hợp bốn tọa độ r, θ, φ, σ được kí hiệu là q gọi là tọa độ mở rộng (khái quát). Do đó ta có:

$$\Psi_{n\ell mm_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \Psi_a(q) \qquad 2(68)$$

Mặt khác, vì chuyển động xung quanh hạt nhân và sự tự quay theo trục riêng của electron là độc lập với nhau nên có thể tách hàm toàn phần thành tích hai hàm tọa độ không gian và hàm spin $\chi(\sigma)$

$$\Psi_{n\ell mm_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi).\chi_{m_s}(\sigma) \qquad 2(69)$$

Hàm spin $\chi_{m_s}(\sigma)$ không có biểu thức toán học mà chỉ là kí hiệu (dùng để biện luận trong các bài toán hóa lượng tử như sẽ được nói đến ở chương 3). Nếu $m_s = +\frac{1}{2}$ thì $\chi_{m_s}(\sigma) = \alpha$; nếu $m_s = -\frac{1}{2}$ thì $\chi_{m_s}(\sigma) = \beta$. Như vậy, ứng với một hàm tọa độ không gian $\Psi_{n\ell m}$ (orbital) có hai hàm hay hai orbital toàn phần:

$$\Psi_{n\ell m} \Rightarrow \begin{cases} \Psi_{n\ell m\frac{1}{2}} = \Psi_{n\ell m}.\alpha & 2(70) \\ \Psi_{n\ell m-\frac{1}{2}} = \Psi_{n\ell m}.\beta & 2(71) \end{cases}$$

Thí dụ: Đối với orbital $\psi_{1s} = \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}.e^{-r}$ ta có hai hàm sóng toàn phần là $\Psi_{100\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}.\alpha$ và $\Psi_{100-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}.\beta$

2.2. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

2.2.1. Mô hình hệ các electron độc lập

Như trên đã biết, nguyên tử hydro và các ion giống hydro chỉ có 1 electron duy nhất chuyển động trong trường lực của hạt nhân (trường xuyên tâm). Do đó, phương trình Schrödinger trong trường hợp này có thể giải chính xác và cho phép xác định được những hàm sóng của một electron và các giá trị năng lượng tương ứng của nó ở các trạng thái khác nhau trong nguyên tử.

Trong nguyên tử nhiều electron, ngoài tương tác giữa các electron và hạt nhân còn có những tương tác giữa các electron với nhau làm cho mỗi electron chuyển động trong trường lực không còn đối xứng cầu (đối xứng xuyên tâm) như trong nguyên tử hay ion có một electron và bây giờ phương trình Schrödinger chứa quá nhiều biến số nên không thể giải chính xác được. Vì vậy, đối với bài toán về nguyên tử nhiều electron (với số electron $n \geq 2$) người ta phải sử dụng phương pháp giải gần đúng thích hợp phản ánh được những đặc điểm cơ bản của nguyên tử nhiều electron.

Mô hình gần đúng như vậy được gọi là *mô hình hệ n electron độc lập*. Với mô hình này, người ta thừa nhận là: *Trong nguyên tử nhiều electron, mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình có đối xứng cầu (trường xuyên tâm) được tạo bởi hạt nhân và các electron khác*. Trên cơ sở đó, người ta xét riêng trạng thái của từng electron, được gọi là *trạng thái một electron*. Trạng thái này cũng được đặc trưng bằng một hàm sóng- orbital nguyên tử (AO) với năng lượng tương ứng và như vậy: Mô hình n electron độc lập đã chuyển bài toán n electron thành n bài toán một electron, do đó mô hình nói trên còn được gọi là mô hình dạng hydro (type hydrogénoide)

Vì hệ có n electron độc lập (không tương tác với nhau) nên hàm sóng mô tả trạng thái của hệ phụ thuộc vào bán kính vectơ của tất cả các electron trong hệ $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_n)$. Mỗi bán kính vectơ như vậy của từng electron lại chứa ba biến x, y, z (hoặc r, θ, φ). Hàm sóng đó của hệ phải thỏa mãn phương trình Schrödinger cho toàn hệ:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad 2(72)$$

trong đó,
$$\hat{H} = \hat{T} + U; \; \hat{T} = \sum_{i=1}^{n} -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla_i^2; \; \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$U = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_n)$$

Vì các electron chuyển động độc lập nên có thể viết:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)...\psi_i(\vec{r}_i)...\psi_n(\vec{r}_n) \qquad 2(73)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + ... + \hat{H}_i + ... \hat{H}_n$$

$$E = E_1 + E_2 + ... + E_i + ... + E_n$$

Mỗi electron i chuyển động trong hệ như vậy sẽ ứng với một phương trình Schrödinger

$$\hat{H}_i\psi_i(\vec{r}_i) = E_i\psi_i(\vec{r}_i) \qquad 2(74)$$

với $$\hat{H}_i = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla_i^2 + u_i(\vec{r}_i)$$

và như vậy sẽ có n phương trình Schrödinger kiểu 2(74) cho n electron.

Hàm sóng $\psi_i(\vec{r}_i)$ mô tả trạng thái của mỗi electron độc lập i trong nguyên tử nhiều electron chỉ phụ thuộc vào tọa độ không gian cũng được gọi là orbital nguyên tử (AO)

Hàm sóng $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_n)$ ở 2(73) theo định nghĩa trên thì không phải là AO và cũng chưa phản ánh hiện tượng spin. Nếu chú ý đến spin của hệ thì ta phải dùng tọa độ mở rộng q và hàm sóng toàn phần mô tả đầy đủ các chuyển động của hệ n electron độc lập sẽ gồm tích các hàm orbital-spin của từng electron tương tự như ở 2(68) hoặc 2(69):

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_i, \ldots, q_n) = \Psi_{a_1}(q_1).\ \Psi_{a_2}(q_2) \ldots \Psi_{a_i}(q_i) \ldots \Psi_{a_n}(q_n) \qquad 2(75)$$

2.2.2. Hàm sóng toàn phần của hệ nhiều electron ở dạng định thức Slater

Hàm sóng 2(75) chỉ mới phản ánh hiện tượng spin của các electron mà chưa nói đến nguyên lý không phân biệt các hạt vi mô đồng nhất của chúng. Như đã biết, muốn biểu hiện được nguyên lý này thì hàm sóng toàn phần của hệ phải là hàm phản đối xứng, nghĩa là phải đổi dấu khi các electron đổi chỗ cho nhau.

Thật vậy, đối với hệ có 2 electron, thí dụ như nguyên tử He $1s^2$, ta có các hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái chuyển động của từng electron sẽ là $\Psi_{a_1}(q_1)$ và $\Psi_{a_2}(q_2)$. Hàm sóng toàn phần của hệ 2 electron độc lập như vậy có thể viết:

$$\Psi_I(q_1, q_2) = \Psi_{a_1}(q_1).\ \Psi_{a_2}(q_2) \qquad 2(76)$$

Sau khi 2 electron đổi chỗ cho nhau, hàm sóng toàn phần của hệ có dạng:

$$\Psi_{II}(q_2, q_1) = \Psi_{a_1}(q_2).\ \Psi_{a_2}(q_1) \qquad 2(77)$$

Theo nguyên lý chồng chất các trạng thái, hệ có thể ở trạng thái được mô tả bằng hàm sóng, là tổ hợp tuyến tính của Ψ_I và Ψ_{II} nói trên:

$$\begin{aligned}\Psi(q_1, q_2) &= C_1\Psi_I + C_2\Psi_{II} \\ &= C_1\Psi_{a_1}(q_1).\ \Psi_{a_2}(q_2) + C_2\Psi_{a_1}(q_2).\ \Psi_{a_2}(q_1)\end{aligned} \qquad 2(78)$$

Vì hệ đang xét là hệ gồm các hạt Fermi nên hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ phải là hàm phản đối xứng, nghĩa là 2(78) phải được chọn ở dạng:

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_{a_1}(q_1).\Psi_{a_2}(q_2) - \Psi_{a_1}(q_2).\Psi_{a2}(q_1)\right] \qquad 2(79)$$

Nếu 2 electron lại đổi chỗ cho nhau thì hàm sóng toàn phần của hệ sẽ là:

$$\Psi(q_2, q_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_{a_1}(q_2).\Psi_{a_2}(q_1) - \Psi_{a_1}(q_1).\Psi_{a2}(q_2)\right] \qquad 2(80)$$

So sánh 2(79) và 2(80) ta thấy $\Psi(q_1, q_2)$ và $\Psi(q_2, q_1)$ ngược dấu nhau:

$$\Psi(q_1, q_2) = -\ \Psi(q_2, q_1)$$

Do đó 2(79) có thể được biểu thị ở dạng định thức cấp 2:

$$\Psi(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \Psi_{a_1}(q_1) & \Psi_{a_1}(q_2) \\ \Psi_{a_2}(q_1) & \Psi_{a_2}(q_2) \end{vmatrix} \qquad 2(81)$$

Nếu hệ có n electron độc lập thì hàm sóng toàn phần của hệ sẽ ở dạng định thức cấp n:

$$\Psi(q_1,q_2,...,q_i,...q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \Psi_{a_1}(q_1) & \Psi_{a_1}(q_2).....\Psi_{a_1}(q_i)......\Psi_{a_1}(q_n) \\ \Psi_{a_2}(q_1) & \Psi_{a_2}(q_2).....\Psi_{a_2}(q_i)......\Psi_{a_2}(q_n) \\ .... & .... \\ \Psi_{a_n}(q_1) & \Psi_{a_n}(q_2).....\Psi_{a_n}(q_i)......\Psi_{a_n}(q_n) \end{vmatrix} \qquad 2(82)$$

trong đó n! là giai thừa của n, chính là số lần đổi chỗ của các electron.

Biểu diễn hàm sóng toàn phần của hệ nhiều electron ở dạng định thức Slater 2(81) hoặc 2(82) nhằm đạt được hai mục đích:

- Đảm bảo cho hàm sóng toàn phần của hệ là phản đối xứng. Thật vậy, nếu đổi chỗ hai cột của định thức cho nhau-tương quan theo đúng định nghĩa, hàm sóng toàn phần là phản đối xứng.

- Phản ánh nội dung của nguyên lý Pauli ở dạng tổng quát. Đúng thế, nếu trong định thức có hai chỉ số a giống nhau, thí dụ $a_1 = a_2 = a$ nghĩa là hai electron tồn tại ở trạng thái có cùng 4 số lượng tử n, ℓ, m và m_s như nhau thì định thức sẽ có hai hàng giống nhau, do đó định thức bằng 0 dẫn đến $\Psi = 0$ và xác suất để hệ tồn tại ở trạng thái như vậy là $\Psi^2 = 0$.

Kết luận trên đây được Pauli rút ra từ thực nghiệm (1925) và phát biểu ở dạng được gọi là nguyên lý Pauli:

Trong một nguyên tử không thể có hai (hay nhiều) electron mà trạng thái của chúng được đặc trưng bằng cùng một tập hợp 4 số lượng tử n, ℓ, m và m_s như nhau.

Trong cơ học lượng tử, như trên đã thấy, nguyên lý Pauli phát biểu như vậy chỉ là một hệ quả của tính chất phản đối xứng của hàm sóng toàn phần mô tả hệ nhiều electron. Vì vậy, nguyên lý Pauli được phát biểu ở dạng tổng quát:

Hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái hệ nhiều electron phải là hàm phản đối xứng và biểu thức toán học của nguyên lý này chính là định thức Slater 2(81) hoặc 2(82).

2.2.3. Nguyên tắc nghiên cứu hệ nhiều electron (nguyên tử nhiều electron và phân tử)

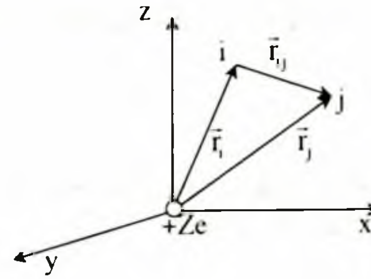
Đối với nguyên tử có điện tích hạt nhân +Ze và Z electron thì không những chỉ có tương tác hút giữa hạt nhân và các electron biểu thị bằng thế năng U_{en} mà còn có tương tác đẩy U_{ee}. Vì vậy toán tử Haminton của hệ bao gồm toán tử động năng của các electron $\hat{T}_e$ và các thế năng trên:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + U_{en} + U_{ee}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\sum_{i=1}^{Z}\nabla_i^2$$

$$U_{en} = -\sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{r_i}$$

$$U_{ee} = \sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum\frac{e^2}{r_{ij}}$$



Hình 2.10.
Tương tác trong nguyên tử nhiều electron.

Từ hình 2.10 ta thấy: tương tác giữa các electron phụ thuộc vào vị trí của chúng $\vec{r}_{ij}$ không có các phương đi qua tâm của hạt nhân nguyên tử như tương tác hút giữa hạt nhân và các electron được mô tả bằng các bán kính vectơ $\vec{r}_i$ và $\vec{r}_j$. Như vậy, tương tác giữa các electron i và j mất tính đối xứng xuyên tâm (đối xứng cầu).

Do có tương tác giữa các electron nên sự chuyển động của chúng phụ thuộc vào nhau. Giải phương trình Schrödinger cho hệ nhiều electron như vậy là rất phức tạp. Người ta chỉ có thể giải bằng các phương pháp gần đúng bằng cách đưa hệ nhiều electron chuyển động độc lập trong trường đối xứng xuyên tâm.

Nguyên tắc nói trên áp dụng không những cho nguyên tử mà còn cho cả phân tử.

Các phương pháp gần đúng hay được sử dụng là phương pháp nhiễu loạn và phương pháp trường tự hợp.

2.2.3.1. Phương pháp nhiễu loạn

- *Gần đúng cấp 0*

Trong gần đúng cấp 0, người ta bỏ qua tương tác giữa các electron với nhau. Mỗi electron trong hệ được xem là độc lập, không phụ thuộc vào sự có mặt của các electron khác, do đó nó chuyển động trong trường đối xứng xuyên tâm, chỉ có tương tác giữa electron được khảo sát với hạt nhân nguyên tử. Như vậy là ta đã đưa bài toán cấp không về bài toán giống như đã giải cho nguyên tử hydro và ion giống hydro.

- *Gần đúng cấp 1*

Trong gần đúng cấp 1, tương tác giữa các electron được tính đến và được xem như là nhiễu loạn nhỏ đối với kết quả tìm được trong gần đúng cấp 0.

Trong gần đúng cấp 1, hàm sóng thu được trong gần đúng cấp 0 được dùng để tính thế năng tương tác trung bình giữa các electron. Theo 1(26) ta có:

$$\overline{U}_{ee} = \int\psi^*\hat{U}_{ee}\psi dv = \int|\psi|^2 U_{ee}dv = \int\frac{e^2}{r_{ij}}|\psi|^2 dv \qquad 2(83)$$

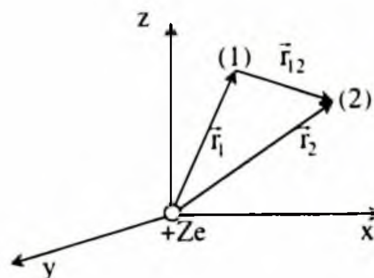
Thí dụ nguyên tử He (Z = 2) là hệ có 2 electron (hình 2.11), thế năng của hệ là:

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Nếu giải bài toán này trong gần đúng cấp 0 thì ta chỉ giữa lại phần thế năng tương tác hút giữa hạt nhân và các electron:

$$U_0 = U_{en} = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}$$

và bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron $U_{ee} = \frac{e^2}{r_{12}}$ thì có thể xem các electron đó chuyển động độc lập trong trường đối xứng xuyên tâm. Trong trường hợp này giải bài toán cho từng electron trong nguyên tử He giống như bài toán đã giải cho nguyên tử hydro và ion giống hydro:



Hình 2.11. *Tương tác trong nguyên tử He.*

Đối với electron thứ nhất: $\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1$; $\hat{H}_1 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1}$

Đối với electron thứ hai: $\hat{H}_2\psi_2 = E\psi_2$; $\hat{H}_2 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}$

Năng lượng toàn phần của hệ trong gần đúng cấp 0 sẽ là: $E_0 = E_1 + E_2$ tương ứng với hàm sóng của hệ $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)$ là trường hợp riêng của 2(73), còn hàm sóng toàn phần của hệ thì được mô tả ở 2(81).

Nếu giải bài toán trên trong gần đúng cấp 1 thì năng lượng toàn phần của hệ $E = E_0 + \overline{U}_{ee}$, còn hàm sóng vẫn giữ nguyên như trong gần đúng cấp 0.

Phương pháp nhiễu loạn chỉ áp dụng cho hệ có số electron không nhiều vì $U_{ee} < U_{en}$. Trong hệ nhiều electron thì không thể bỏ qua U_{ee} vì $U_{ee} \approx U_{en}$.

2.2.3.2. Phương pháp trường tự hợp

Phương pháp trường tự hợp được dùng để khảo sát hệ nhiều electron. Nội dung của phương pháp này gồm các điểm sau đây:

- Hàm riêng của hệ n electron bằng tích các hàm riêng của từng electron riêng biệt.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_i, \ldots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1).\,\psi_2(\vec{r}_2)\ldots\,\psi_i(\vec{r}_i)\ldots\,\psi_n(\vec{r}_n) \qquad 2(84)$$

- Hàm riêng và năng lượng của một electron nào đó sẽ được xác định trong trường được tạo bởi hạt nhân và các electron còn lại, nghĩa là mỗi electron chịu tác dụng của trường thế hạt nhân và các electron khác trong nguyên tử (hoặc trong phân tử).

Giả sử ta khảo sát electron i nào đó thì thế năng U_i của nó được xác định theo công thức:

$$U_i(\bar{r}_i, \bar{r}_j) = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad 2(85)$$

và như vậy là electron i không ở trong trường đối xứng xuyên tâm. Muốn có trường đối xứng xuyên tâm ta cần phải thực hiện các bước sau đây:

Trước hết phải làm cho electron chuyển động độc lập bằng cách trung bình hóa thế năng đẩy giữa các electron U_{ee}:

$$\overline{U}_{ee} = \sum_{i \neq j} \overline{\frac{e^2}{r_{ij}}} = \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2}{r_{ij}} |\psi_j(r_j)|^2 dv \qquad 2(86)$$

Sau khi trung bình hóa như vậy, thế năng U_i theo 2(85) và 2(86) bây giờ chỉ còn phụ thuộc vào khoảng cách từ electron i đến hạt nhân:

$$U_i(\bar{r}_i) = -\frac{ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e_2}{r_{ij}} |\psi_j(r_{ij})|^2 dv \qquad 2(87)$$

Thật vậy, các electron j vẫn chưa ở trạng thái đối xứng cầu vì chúng có thể ở các trạng thái p, d, f...Để có được trường đối xứng cầu, nghĩa là $U_i(\bar{r}_i)$ chỉ phụ thuộc vào r_i mà không phụ thuộc vào các góc φ và θ (hình 2.1) thì phải trung bình hóa $U_i(\bar{r}_i)$ theo các góc:

$$U(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int U_i(\bar{r}_i) d\Omega \qquad 2(88)$$

$U_i(\bar{r}_i)$ bây giờ mới là thế năng của trường đối xứng cầu (xuyên tâm), là kết quả của sự tổng hợp trường hạt nhân và trường của các electron đã được trung bình hóa theo các vị trí của các electron và theo các góc.

Cuối cùng thì, toán tử Hamilton của electron i sẽ là

$$\hat{H}_i = \hat{T}_i + U_i(r_i) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + U_i(r_i)$$

và phương trình Schrödinger mô tả chuyển động của electron i có dạng:

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \qquad 2(89)$$

Vì bây giờ trường có đối xứng xuyên tâm nên $\psi_i(r_i)$ có thể được tách thành các thừa số:

$$\psi_i(r_i) = R_{n\ell}(r_i)\Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi) = R_{n\ell}(r_i)Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \qquad 2(90)$$

trong đó phần góc $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ giống như phần góc của các AO trong nguyên tử hydro và các ion giống như hydro. Do đó để xác định các AO của electron i trong nguyên tử nhiều

electron, ta chỉ cần xác định phần bán kính $R_{n\ell}(r_i)$ đặc trưng cho tương tác giữa electron i với các electron khác nhau.

Việc xác định $\psi_i(r_i)$ được thực hiện theo phương pháp gần đúng liên tiếp: chọn hàm riêng của electron trong nguyên tử hydro là hàm ban đầu rồi thay vào 2(87) và 2(88) để tìm thế năng $U(r_i)$. Sau đó, thay $U(r_i)$ vào phương trình 2(89) để tìm hàm riêng $\psi_i(r_i)$ của electron i. Hàm $\psi_i(r_i)$ vừa tìm được bằng cách đó sẽ khác với hàm ban đầu và sẽ cho kết quả gần đúng tốt hơn.

Cách làm trên được lặp lại với hàm ban đầu bây giờ được chọn chính là hàm vừa tìm được.

Quá trình đó được lặp lại cho đến khi nào hàm riêng của electron i tìm được ở lần cuối trùng với hàm riêng của nó xác định được ở lần ngay trước đó.

Phương pháp trường tự hợp được Hartree xây dựng năm 1925 và được Fock cải tiến năm 1930 bằng cách dùng hàm của hệ nguyên tử ở dạng định thức. Vì thế, phương pháp này được gọi là phương pháp trường tự hợp Hartree-Fock.

2.2.4.Cấu trúc electron nguyên tử và bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học

2.2.4.1. Năng lượng của eletron trong nguyên tử nhiều electron

Từ biểu thức 2(24) hoặc 2(34) ta thấy rằng năng lượng của electron trong nguyên tử hydro và các ion giống hydro chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n.

Đối với nguyên tử nhiều electron, năng lượng của electron ngoài số lượng tử n còn phụ thuộc vào số lượng tử orbital ℓ vì electr không những chuyển động trong trường hạt nhân mà còn chuyển động trong trường của các electron khác.

Khi các electron ở trạng thái có cùng số lượng n nhưng có số lượng tử ℓ khác nhau thì năng lượng của chúng sẽ khác nhau và tăng theo chiều tăng của ℓ. Đặc biệt khi số electron càng nhiều thì sự phụ thuộc của năng lượng vào ℓ càng rõ rệt.

Để hiểu rõ sự phụ thuộc đó ta cần xét đến các hiệu ứng chắn và hiệu ứng thâm nhập.

- ***Hiệu ứng chắn***

Hiệu ứng này phản ánh sự đẩy nhau giữa các electron - chúng chắn hoặc che khuất nhau làm giảm sự hút của hạt nhân đối với các electron. Số lượng electron trong nguyên tử càng nhiều thì chúng chắn lẫn nhau càng mạnh. Các electron bên ngoài bị chắn nhiều nhất do đó chúng liên kết kém bền nhất với hạt nhân và có tính linh động cao quyết định các tính chất lý học, hóa học của các nguyên tố. Các electron đó gọi là các electron hóa trị.

Nếu Ze là điện tích của hạt nhân, Z'e là điện tích tác dụng thực sự (phần điện tích không bị chắn - điện tích hiệu dụng) lên electron thì phần điện tích hạt nhân bị chắn sẽ là Ze - Z'e = (Z - Z')e. Hiệu Z - Z' = b gọi là hệ số chắn đặc trưng cho mức độ chắn.

Như vậy là hiệu ứng chắn làm yếu liên kết giữa hạt nhân nguyên tử và các electron.

- ***Hiệu ứng thâm nhập***

Theo ý nghĩa vật lý của hàm sóng ta biết rằng electron có thể ở mọi vị trí trong nguyên tử với xác suất khác nhau. Vì vậy ngay cả các electron bên ngoài cũng có khả năng thâm nhập qua các electron bên trong để vào gần hạt nhân - vùng không gian mà tác dụng chắn là nhỏ nhất, nghĩa là sức hút của hạt nhân đối với electron đã thâm nhập là lớn nhất.

Qua đó ta thấy sự thấy sự chắn là không hoàn toàn và hiệu ứng thâm nhập là tăng độ bền liên kết giữa hạt nhân và electron.

Khả năng thâm nhập của electron ở các trạng thái khác nhau có thể suy ra từ phương trình 2(8), sau khi thay $c = \ell(\ell+1)$ và biến đổi ta có:

$$\frac{1}{r^2}\frac{1}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\left[E-\left(-\frac{Ze^2}{r}+\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\cdot\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right)\right]R=0 \qquad 2(91)$$

Từ phương trình này ta thấy chuyển động xuyên tâm của electron được xác định bởi thế năng hiệu dụng $U_\ell(r)$ gồm thế năng hút $\frac{-Ze^2}{r} < 0$ có tác dụng làm cho electron tiến lại gần hạt nhân và thế năng đẩy $\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\cdot\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} > 0$ electron ra xa hạt nhân gọi là thế năng li tâm:

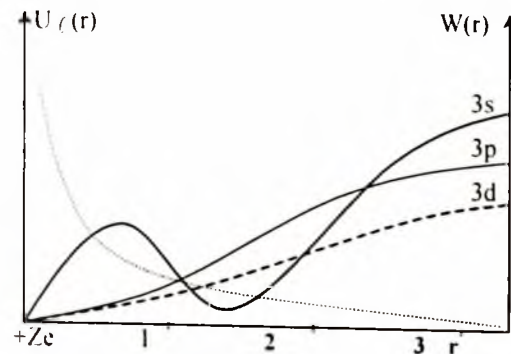
$$U_\ell(r) = -\frac{Ze^2}{r}+\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \qquad 2(92)$$

Trong 2(92) theo chiều tăng của ℓ nghĩa là theo trình tự s, p, d, f...thế năng li tâm sẽ tăng lên và do đó $U_\ell(r)$ sẽ giảm đi làmcho liên kết giữa hạt nhân và electron yếu đi.

Người ta xác định được rằng khi r có giá trị nhỏ (ở gần hạt nhân) thì hàm xuyên tâm $R_{n\ell}(r)$ tỉ lệ với r^ℓ. Vì r có giá trị nhỏ nên r^ℓ và do đó $R_{n\ell}(r)$ và $R^2_{n\ell}(r)$có giá trị càng giảm theo chiều tăng của ℓ, nghĩa là xác suất gặp electron sẽ giảm theo thứ tự ns, np, nd,...

Từ đó, ta thấy rằng trên orbital ns electron có khả năng thâm nhập sâu nhất rồi đến các electron ở các orbital np, nd. Điều đó có thể minh họa bằng đồ thị $U_\ell(r)$ và $W=4\pi R^2(r)r^2$ phụ thuộc vào r (xem hình 2.12) đối với các trạng thái 3s, 3p và 3d.

Đồ thị cho thấy electron trên orbital 3s sẽ ở trong trường thế năng lớn nhất (vì có khả năng ở gần hạt nhân hơn) nên năng lượng của nó thấp nhất so với các electron ở trên orbital 3p và 3d.



Hình 2.12. *Sự phụ thuộc $U_\ell(r)$ và $W(r)$.*

Theo *quy tắc Klechkowski*: các mức năng lượng $E_{n\ell}$ của electron trên các AO tăng theo giá trị của (n+ ℓ). Trong trường hợp hai mức có cùng giá trị (n+ ℓ) thì mức nào có n lớn hơn sẽ cao hơn.

Thí dụ: $E_{32} > E_{40}$ (mức 3d cao hơn mức 4s)

$E_{40} > E_{31}$ (mức 4s cao hơn mức 3p)

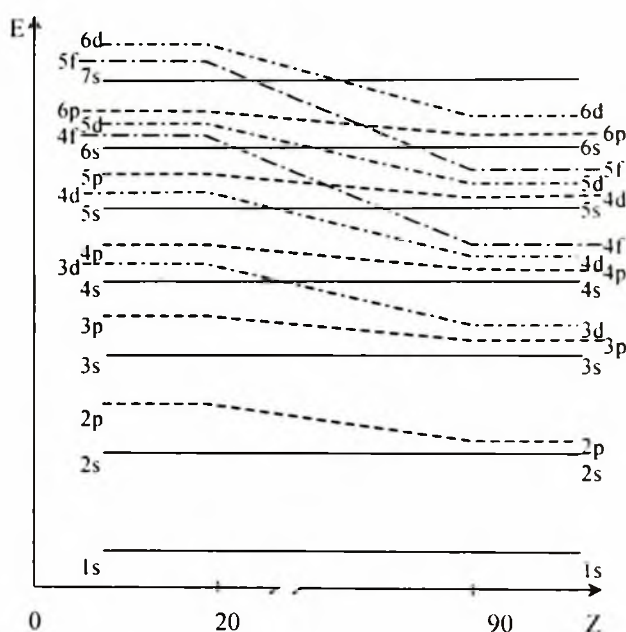
Vậy năng lượng $E_{n\ell}$ của electron trong nguyên tử có nhiều electron phụ thuộc vào cả n lẫn ℓ và phân bố theo thứ tự sau đây:

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p... \quad 2(93)$$

- ***Sự phụ thuộc năng lượng của electron vào điện tích hạt nhân***

Năng lượng electron khi chuyển từ nguyên tử này sang nguyên tử khác còn phụ thuộc vào điện tích +Ze của hạt nhân. Từ 2(24) ta thấy khi Z càng lớn thì năng lượng của electron càng giảm. Sự phụ thuộc đó được biểu thị ở hình 2.13.

Do ảnh hưởng của điện tích hạt nhân và các số lượng tử n, ℓ mà trật tự phân bố các mức năng lượng ở một số orbital có thể bị thay đổi (xem hình 2.13).



Hình 2.13. *Sự phụ thuộc năng lượng các AO vào số thứ tự Z của các nguyên tố.*

2.2.4.2. Các lớp và phân lớp (vỏ) electron

- ***Lớp electron***

Tất cả các electron có cùng một số lượng tử chính n sẽ tạo thành một lớp electron:

$$\left.\begin{matrix} n & = 1, & 2, & 3, & 4,... \\ \text{lớp} & K & L & M & N... \end{matrix}\right\} \quad 2(94)$$

- ***Phân lớp electron (vỏ electron)***

Tất cả các electron có cùng một số lượng tử ℓ sẽ tạo thành một phân lớp hoặc một vỏ electron:

$$\left.\begin{matrix} \ell = 0, & 1, & 2, & 3,... \\ \text{vỏ} \quad s, & p, & d, & f,... \end{matrix}\right\} \quad 2(95)$$

Vì mỗi giá trị của n có n giá trị của ℓ (xem 2(33)) nghĩa là một lớp electron được chia ra làm n phân lớp

Thí dụ nếu n = 2 (lớp L) thì ℓ =0, 1, ta có các phân lớp là 2s và 2p.

- ***Số electron cực đại của một phân lớp, một lớp***

Trong hệ nhiều electron, theo nguyên lý Pauli, không thể tồn tại trạng thái mà hai electron có cùng 4 số lượng tử như nhau, nghĩa là một electron chỉ có thể ở trạng thái được mô tả bằng một hàm sóng toàn phần 1 electron $\Psi_{n\ell m m_s} = \Psi_a$.

Như vậy có thể tồn tại trạng thái cả hai electron có các số lượng tử n, ℓ, m tương ứng giống nhau tức là chúng có thể ở trên cùng một orbital $\psi_{n\ell m}$ nhưng số lượng tử spin m_s của hai electron đó phải khác nhau (để thỏa mãn nguyên lý Pauli a ≠ a' → $\Psi_a \neq \Psi_{a'}$)

Mỗi một orbital được kí hiệu bằng một ô chữ nhật gọi là ô lượng tử □. Khi orbital chứa 1 electron ta sẽ viết [↑] Electron này gọi là độc thân hoặc electron tự do (chưa cặp đôi). Khi orbital chứa hai electron nhưng spin của chúng phải ngược nhau ($m_s = \frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$) ta kí hiệu [↑↓]. Hai electron này ở trạng thái như vậy gọi là các electron cặp đôi.

Để tìm số electron cực đại của một vỏ, một lớp ta xét các thí dụ sau đây, chú ý đến mối quan hệ giữa n, ℓ và m ở 2(33):

Cho n =1 → ℓ =0 mà m=0, nghĩa là ta có trạng thái 1s với orbital $\psi_{1s} = \psi_{100}$. Trên orbital đó có thể có tối đa là 2 electron, nói cách khác là lớp K hoặc vỏ 1s có số electron cực đại là 2:

Thứ tự các electron	n	ℓ	m	m_s	$\psi_{n\ell m}$	$\Psi_{n\ell m m_s}$	Kí hiệu
e_1	1	0	0	1/2	ψ_{100}	$\Psi_{1001/2}$	[↑↓] $1s^2$
e_2	1	0	0	-1/2		$\Psi_{100-1/2}$	
2 electron					1orbital $\psi_{n\ell m}$	2 hàm $\Psi_{n\ell m m_s}$	

Viết $1s^2$ có nghĩa là ở trạng thái 1s có 2 electron.

Cho n = 2 (lớp L) ta có ℓ =0 (vỏ 2s) và ℓ =1 (vỏ 2p). Sự phân bố các electron ở lớp L hoặc ở 2 vỏ 2s và 2p như sau:

Thứ tự của electron	n	ℓ	m	m_s	$\psi_{n\ell m}$	$\Psi_{n\ell mm_s}$	Kí hiệu
e_1	2	0	0	$\frac{1}{2}$	ψ_{200}	$\Psi_{200\frac{1}{2}}$	↑↓ $2s^2$
e_2	2	0	0	$-\frac{1}{2}$		$\Psi_{200-\frac{1}{2}}$	
e_3	2	1	0	$\frac{1}{2}$	ψ_{210}	$\Psi_{200\frac{1}{2}}$	↑↓ $2p_z^2$
e_4	2	1	0	$-\frac{1}{2}$		$\Psi_{200-\frac{1}{2}}$	
e_5	2	1	1	$\frac{1}{2}$	ψ_{211}	$\Psi_{211\frac{1}{2}}$	↑↓ $2p_x^2$
e_6	2	1	1	$-\frac{1}{2}$		$\Psi_{211-\frac{1}{2}}$	
e_7	2	1	-1	$\frac{1}{2}$	ψ_{21-1}	$\Psi_{21-1\frac{1}{2}}$	↑↓ $2p_y^2$
e_8	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$		$\Psi_{21-1-\frac{1}{2}}$	

Qua các ví dụ trên ta suy ra cho trường hợp tổng quát sau đây:

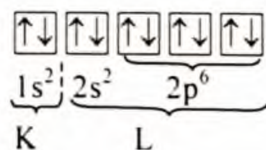
Khi cho n một giá trị xác định tức là cho biết một lớp electron xác định thì:

Nếu ℓ có một giá trị xác định (phân lớp electron xác định) thì sẽ có $(2\ell+1)$ giá trị của m nghĩa là có $(2\ell+1)$ orbital $\psi_{n\ell m}$ chứa tối đa là $2(2\ell+1)$ electron ứng với $2(2\ell+1)$ hàm sóng toàn phần một electron $\Psi_{n\ell mm_s}$. Vậy số electron cực đại của phân lớp được xác định theo công thức: $2(2\ell+1)$ 2(96)

Ta đã biết ℓ có thể nhận các giá trị từ 0 đến n-1 nên số electron cực đại của một lớp sẽ bằng tổng số electron cực đại chứa trong tất cả các phân lớp của một lớp:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2(1+3+5+7+...+2n-1) = 2n^2 \qquad 2(97)$$

Nếu chú ý đến thứ tự năng lượng ở 2(93) thì ta có thể biểu diễn thứ tự các phân lớp electron trong lớp K và L.



2.2.4.3. Phương pháp gần đúng Slater xác định các AO và $E_{n\ell}$

Như trên đã biết, trong nguyên tử với trường thế xuyên tâm, orbital $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ là tích của hàm bán kính $R_{n\ell}(r)$ và hàm cầu $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ tương ứng $\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r).Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$

Hàm cầu (phần góc) $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ đã biết (xem bảng hàm sóng 2.1). Do đó, để xác định orbital ta chỉ còn phải xác định hàm bán kính $R_{n\ell}(r)$. Trên cơ sở nghiên cứu hàng loạt các số liệu thực nghiệm và tính toán lý thuyết, năm 1930 Slater đã tìm được các hệ thức gần đúng xác định hàm bán kính $R_{n\ell}(r)$ và năng lượng $E_{n\ell}$ của electron ở trạng thái được mô tả bằng orbital tương ứng:

$$R_{n\ell}(r) = c\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n^*-1} e^{\frac{-Z^*}{n^*a_0}} \quad 2(98)$$

$$E_{n\ell} = -\frac{Z^{*2}.e^2}{2.n^{*2}a_0} \quad 2(99)$$

trong đó c là hằng số, $a_0 = \dfrac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0{,}529\,\mathring{A}$, n^* là số lượng tử hiệu dụng; $Z^* = Z - b$ là điện tích hiệu dụng.

Để đơn giản hóa các biểu thức trên, người ta thường sử dụng a_0 làm đơn vị dài ($a_0 = 1$) và tính bằng lượng bằng eV ($1eV=1{,}602.10^{-19}J$). Do đó 2(98) và 2(99) trở thành:

$$R_{n\ell}(r) = cr^{n^*-1}.e^{\frac{-Z^*r}{n^*}} \quad 2(100)$$

$$E_{n\ell} = -\frac{13{,}6Z^{*2}}{n^{*2}}[eV] \quad 2(101)$$

Bằng cách biến thiên các giá trị của n^* và hệ số chắn b sao cho $E_{n\ell}$ có giá trị cực tiểu, Slater đã thiết lập được các quy tắc xác định n^* và b được gọi là *các quy tắc Slater:*

1. Số lượng tử hiệu dụng n^*

Tuỳ thuộc vào số lượng tử chính n mà n^* được xác định một cách đơn giản theo bảng sau đây:

Bảng 2.2. Mối quan hệ giữa n và n^* (Đối với những lớp n =1,2,3 thì n^* trùng n)

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

2. Hệ số chắn b

Như đã biết, trong nguyên tử nhiều electron không phải tất cả điện tích dương (+Ze) của hạt nhân tác dụng lên electron cần xét mà một phần điện tích này bị chắn bởi các electron khác (mang điện tích âm). Phần điện tích bị chắn này gọi là hệ số chắn. Phần điện tích còn lại thực tế có tác dụng lên electron cần xét là $Z^* = Z - b$ và được gọi là *phần điện tích hiệu dụng.*

Hiệu ứng chắn này bằng tổng hiệu ứng chắn của mỗi electron (trừ electron cần xét), nghĩa là mỗi "electron chắn" có một số hạng góp b'_i vào hệ số chắn $b = \Sigma b'_i$. Số hạng góp này không chỉ phụ thuộc vào "electron chắn" mà còn phụ thuộc vào electron cần xét.

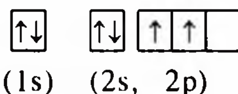
Để xác định hệ số chắn b, các electron hay các orbital được chia thành các nhóm sau đây:

(1s), (2s,2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f),... 2(102)

và việc tính số hạng b'_i của các electron khác theo quy tắc:

- Những electron thuộc các nhóm orbital nằm ngoài (bên phải) của nhóm orbital cần xét không có hiệu ứng chắn đối với orbital này (b' = 0).
- Mỗi electron trên các orbital cùng nhóm với orbital cần xét có số hạng góp b' = 0,35; riêng đối với nhóm (1s), số hạng góp b' = 0,30.
- Nếu orbital cần xét là orbital s hay p sẽ có số hạng góp b' = 0,85
- Nếu orbital đang xét là d hay f thì mỗi electron thuộc các nhóm bên trong (ngay cả khi cùng lớp n) đều có số hạng góp như nhau: b' = 1,00

Thí dụ: Xét nguyên tử cacbon C (z = 6)



(1s) (2s, 2p)

Hệ số chắn b và phần điện tích hiệu dụng Z^*: áp dụng các quy tắc nói trên:

- *Đối với orbital 1s:* b = 0,30; $Z^* = 6 - 0,30 = 5,7$
- *Đối với orbital 2s hay 2p:* b = (0,35.3) + (0,85.2) = 2,75; $Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$

Năng lượng: Tính theo biểu thức 2(101) và bảng 2.2

$$E_{1s} = -13,6.(5,7)^2 = -441,8 \text{ eV}$$

$$E_{2s} = E_{2p} = -13,6\frac{(3,25)^2}{4} = -35,9\text{eV}$$

Tổng năng lượng của các electron trong C:

$$E = 2E_{1s} + 4E_{2s(2p)} = 2(-441,8)+4(-35,9) = -1027,2\text{eV}$$

Hàm $R_{n\ell}$: Xác định theo biểu thức 2(100):

$$R_{1s} = Ce^{-5,7r}; \qquad R_{2s} = R_{2p} = Ce^{-1,625r}$$

2.2.4.4. Xác định cấu trúc electron nguyên tử của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn

N... ến thuật ngữ "cấu trúc electron" của nguyên tử thì phải hiểu đó là sự phân bố ... eo các orbital khác nhau trong nguyên tử có nhiều electron.

...tal của nguyên tử nhiều electron cũng có hình dạng và sự định hướng giống ...tal của nguyên tử hydro và các ion giống hydro; nhưng năng lượng của các

orbital trong nguyên tử nhiều electron như ta đã biết không chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n mà còn phụ thuộc vào số lượng tử ℓ và sự phân bố electron trên các orbital này phải tuân theo các nguyên lý sau đây:

- *Nguyên lý vững bền*

Các electron được điền vào các orbital có năng lượng thấp trước, sau khi orbital này đã bão hòa (chứa đủ số electron cực đại) thì các electron mới được chuyển sang các orbital có năng lượng cao hơn. Nói khác đi là sự phân bố electron trên các orbital tuân theo trật tự năng lượng từ thấp đến cao như đã ghi trong dãy 2(93).

- *Nguyên lý Pauli*

Số lượng electron phân bố trên một orbital không phải là bất kỳ mà được giới hạn bởi nguyên lý Pauli. Từ nguyên lý Pauli ta đã rút ra các công thức tính số electron cực đại của một phân lớp electron 2(96) và của một lớp electron 2(97). Vì vậy, khi xác định cấu trúc electron của nguyên tử ta dùng các công thức đó để kiểm tra xem một vỏ hoặc một lớp electron nào đó đã bão hòa hay chưa.

- *Quy tắc Hund*

Quy tắc Hund được tìm ra từ thực nghiệm và khẳng định rằng khi số electron trên các orbital của một vỏ nào đó mà chưa vượt quá số ô lượng tử $2\ell+1$, tức là số orbital, thì các electron có khuynh hướng phân bố sao cho tổng các số lượng tử của chúng đạt giá trị cực đại $\Sigma m_s = max$, nghĩa là số electron ở trạng thái tự do là nhiều nhất.

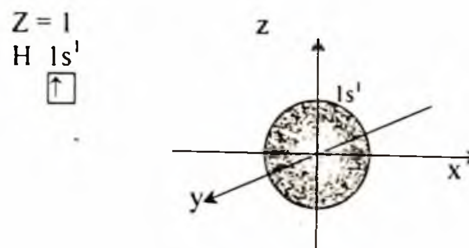
Ta sẽ hiểu quy tắc này rõ hơn khi xác định cấu trúc electron của một số nguyên tử.

Dựa vào các nguyên lý và quy tắc phân bố electron nói trên ta có thể xác định cấu trúc electron của các nguyên tử. Cần để ý rằng cấu trúc electron nguyên tử thuộc một nguyên tố nào đó có thể xem như nhận được từ cấu trúc electron nguyên tử của nguyên tố đứng trước nó trong bảng hệ thống tuần hoàn bằng cách tăng điện tích hạt nhân lên một đơn vị điện tích của proton, đồng thời thêm một electron để đảm bảo cho nguyên tử được trung hòa về điện tích.

Ta sẽ làm như vậy cho tất cả các loại nguyên tử của tất cả các nguyên tố bắt đầu là hydro rồi tuần tự chuyển qua các nguyên tử của các nguyên tố khác.

Chu kì 1

Trong nguyên tử hydro (Z =1), electron duy nhất phải ở trên orbital có năng lượng thấp nhất là 1s. Vì orbital 1s có hình dạng cầu nên mô hình hay cấu trúc electron của nguyên tử hydro có thể biểu diễn như ở hình 2.14.

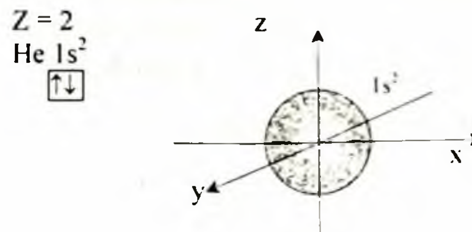


Hình 2.14. *Cấu trúc electron của nguyên tử hydro.*

Sau H là He có Z = 2 và 2 electron vì thế có thể xem nguyên tử He nhận được bằng cách thêm vào H 1proton và 1 electron $H \xrightarrow[+proton]{+e} He$.

Theo nguyên lí Pauli, hai electron này vì ở trên cùng một orbital 1s, nghĩa là chúng cùng có n = 1, $\ell = 0$ và m = 0 nên spin của chúng phải khác nhau ($m_s = \frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$). Cấu trúc electron của He được biểu diễn ở hình 2.15.

Lớp K đã bão hòa ở He vì theo công thức 2(97) số electron cực đại bằng $2n^2 = 2.1^2 = 2$ và chu kì 1 đã kết thúc.



Hình 2.15. *Cấu trúc electron của nguyên tử heli.*

Chu kì 2

Bắt đầu được xây dựng bằng cách điền các electron vào orbital của lớp L(n=2→ ℓ =0;1). Lớp L gồm có 1orbital 2s và 3 orbital 2p.

Nếu thêm 1 proton và 1 electron thứ 3 thì electron này phải ở trên orbital 2s (vì năng lượng của orbital 2s thấp hơn của 2p) và được nguyên tử Li có Z = 3.

$He \xrightarrow[+proton]{+e}$ Li có cấu trúc electron như trên hình 2.16

Sau khi thêm 1 proton và 1electron vào nguyên tử Li ta sẽ được cấu trúc electron của nguyên tử Be trong đó vỏ 2s đã bão hòa (hình 2.17). $Z_{Be} = 4$.

Nếu thêm vào nguyên tử Be 1 electron và 1 proton nữa ta sẽ được cấu trúc electron của nguyên tử B (hình 2.18). Vì orbital 2s đã bão hòa nên electron thứ 5 trong nguyên tử B phải chuyển sang orbital 2p. $Z_B = 5$.

Một cách tương tự ta sẽ xác định được cấu trúc electron của các nguyên tử C (hình 2.19) và N (hình 2.20). Từ C, sự phân bố electron ở các orbital thuộc vỏ 2p còn tuân theo quy tắc Hund. Đối với C: $\Sigma m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ (vì 2 electron ở 2p có spin cùng chiều). Tương tự ta có $\Sigma m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ đối với trường hợp trong nguyên tử N có 3 electron tự do ở 2p.

Bắt đầu từ O các orbital 2p được điền thêm electron thứ 2 và vỏ 2p sẽ bão hòa ở nguyên tử khí trơ Ne (tương ứng với các hình 2.21, 2.22, 2.23)

Nhìn vào cấu trúc electron của Ne ta thấy lớp L đã xây dựng xong với số electron cực đại là $2n^2 = 2.2^2 = 8$.

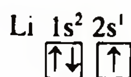
Chu kì 3

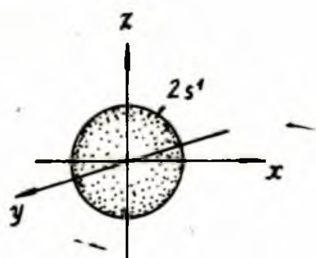
Nếu tiếp tục thêm proton và electron có nghĩa là ta chuyển sang xác định cấu trúc electron nguyên tử của các nguyên tố ở chu kì 3: electron được điền vào lớp M (n = 3) gồm các vỏ 3s ($\ell = 0$), 3p($\ell = 1$) và 3d($\ell = 2$).

Giống như chu kì 2, trong chu kì 3 hai nguyên tố đầu là Na và Mg có vỏ s (3s) được xây dựng trước, sau đó, electron thêm vào mới chuyển sang vỏ p (3p). Từ Al đến Ar vỏ 3p dần dần được điền thêm electron và bão hòa ở Ar.

Z = 3

Li $1s^2 2s^1$

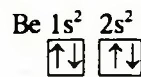


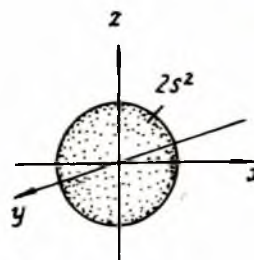


Hình 2.16. *Cấu trúc electron của nguyên tử liti.*

Z = 4

Be $1s^2 2s^2$

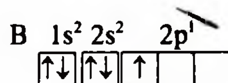


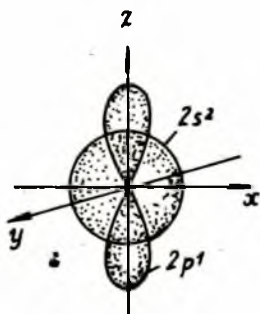


Hình 2.17. *Cấu trúc electron của nguyên tử beri.*

Z = 5

B $1s^2 2s^2 2p^1$

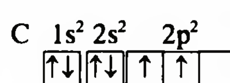


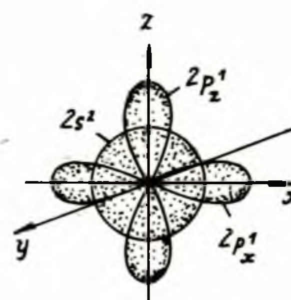


Hình 2.18. *Cấu trúc electron của nguyên tử bo.*

Z = 6

C $1s^2 2s^2 2p^2$

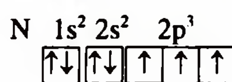


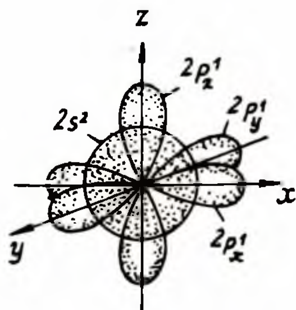


Hình 2.19. *Cấu trúc electron của nguyên tử cacbon.*

Z = 7

N $1s^2 2s^2 2p^3$

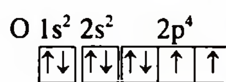


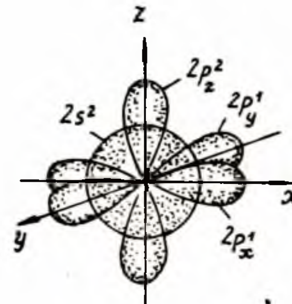


Hình 2.20. *Cấu trúc electron của nguyên tử nitơ.*

Z = 8

O $1s^2 2s^2 2p^4$

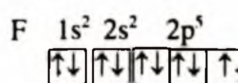


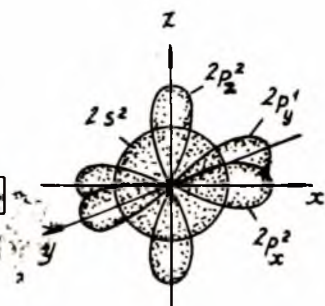


Hình 2.21. *Cấu trúc electron của nguyên tử oxy.*

Z = 9

F $1s^2 2s^2 2p^5$

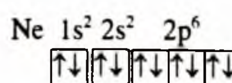


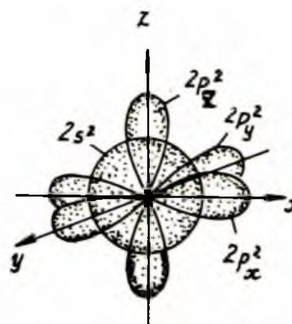


Hình 2.22. *Cấu trúc electron của nguyên tử flo.*

Z = 10

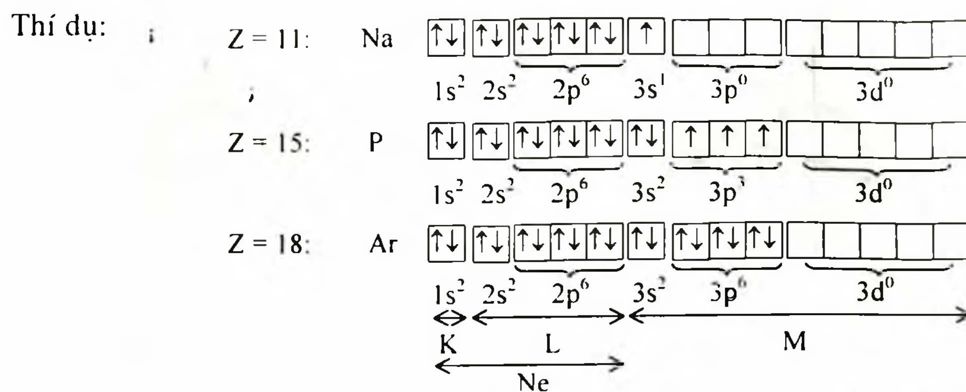
Ne $1s^2 2s^2 2p^6$





Hình 2.23. *Cấu trúc electron của nguyên tử neon.*

Thí dụ:



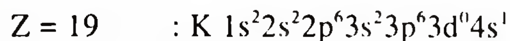
Trong chu kì 3, tất cả các nguyên tố đều có các lớp K và L giống cấu trúc electron của Ne. Nguyên tố cuối chu kì 3 là Ar cũng có cấu trúc electron giống của Ne tức là có 8 electron ở trên orbital 3s và 3 orbital 3p ($3s^2 3p^6$).

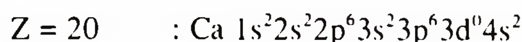
Khác với chu kì 2, ở chu kì 3, lớp ngoài (M) chưa được xây dựng xong vì vỏ 3d vẫn còn trống.

Các nguyên tố mà vỏ s trong nguyên tử của chúng đang được điền electron vào gọi là các nguyên tố s. Còn các nguyên tố mà vỏ p trong nguyên tử của chúng đang được điền electron vào gọi là các nguyên tố p (xem bảng hệ thống tuần hoàn)

Chu kì 4

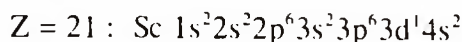
Ở chu kì 4 lớp N (n = 4) bắt đầu được xây dựng mà trước tiên là vỏ 4s. Sự xuất hiện electron ở vỏ 4s trong khi vỏ 3d của lớp M vẫn trống là do hạt nhân bị chắn bởi các vỏ bão hòa đặc khít và đối xứng $3s^2 3p^6$. Do bị đẩy bởi các vỏ đó mà electron thứ 19 của nguyên tử K và electron thứ 20 của nguyên tử Ca sẽ ở trạng thái 4s có lợi về mặt năng lượng hơn là trạng thái 3 d (ảnh hưởng của số lượng tử ℓ đến năng lượng của electron thể hiện rõ rệt)

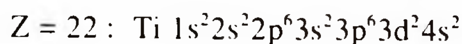

Z = 19 : K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^1$


Z = 20 : Ca $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$

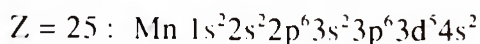
Sau khi vỏ 4s đã bão hòa thì electron mới được điền vào các orbital của vỏ 3d, bắt đầu từ nguyên tố Sc.

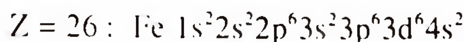
Theo công thức 2(96) vỏ 3d có thể chứa tối đa là 2(2.2+1)= 10 electron nên nó được xây dựng xong ở nguyên tố thứ 10 là Zn kể từ Sc:


Z = 21 : Sc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

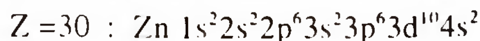

Z = 22 : Ti $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

....


Z = 25 : Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$


Z = 26 : Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

....


Z =30 : Zn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Các nguyên tố mà trong nguyên tử của chúng vỏ d đang được điền electron vào gọi là các nguyên tố d (xem bảng hệ thống tuần hoàn).

Sau khi vỏ 3d được xây dựng xong thì electron mới được điền vào vỏ 4p, bắt đầu là ở nguyên tố Ga (Z=31) và kết thúc ở nguyên tố cuối cùng của chu kì 4 là khí trơ Kr (Z= 36).

Như vậy là chu kì 4 giống các chu kì 1 và 2 ở chỗ là nó cũng bắt đầu bằng 2 nguyên tố s và kết thúc bằng 6 nguyên tố p, nhưng khác với các chu kì 1 và 2 là giữa các nguyên tố s và các nguyên tố p, trong chu kì 4 còn có các nguyên tố d. Chu kì 4 có 18 nguyên tố, dài hơn so với chu kì 1 và 2 (có 8 nguyên tố) vì có thêm 10 nguyên tố d.

Chu kì 5

Sự hình thành các lớp và phân lớp (vỏ) tương tự như trong chu kì 4, cụ thể là nó gồm có 2 nguyên tố đầu chu kì là 2 nguyên tố s (Rb, Sr), 6 nguyên tố p ở cuối chu kì (từ In đến Xe) và giữa các nguyên tố s và các nguyên tố p có 10 nguyên tố d (4d từ Y đến Cd). Như vậy, chu kì 5 cũng có 18 nguyên tố.

Chu kì 6

Chu kì 6 cũng bắt đầu là 2 nguyên tố s (Cs và Ba). Ở La, vỏ 5d bắt đầu được xây dựng.

$Z = 57$: La $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

Trong 14 nguyên tố sau La (từ Ce đến Lu), do tăng diện tích hiệu dụng của hạt nhân (xem hình 2.13) nên phân lớp 4f được xây dựng trước sau đó mới tiếp tục xây dựng phân lớp 5d từ Hf đến Hg. Chu kì 6 cũng có 6 nguyên tố p ở cuối cùng (từ Tl đến Rn). Chu kì 6 khác với chu kì 5 là nó có thêm 14 nguyên tố f. Do đó chu kì 6 có tất cả là 32 nguyên tố.

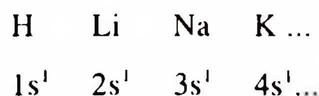
Chu kì 7

Chu kì này cũng bắt đầu là 2 nguyên tố s (Fr và Ra) tiếp đó là 1 nguyên tố d (Ac) và 14 nguyên tố f (từ Th đến Lr) rồi trở lại nguyên tố d (Ku).

Qua việc xác định cấu trúc electron nguyên tử của các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn ta thấy rằng:

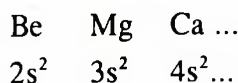
Cấu trúc electron của nguyên tử được xác định bởi điện tích của hạt nhân nguyên tử (tức là số thứ tự Z của các nguyên tố): Sự thay đổi Z là cho các vỏ hoặc các lớp electron đặc biệt là các vỏ hoặc các lớp electron ngoài cùng giống nhau của các nguyên tố được lặp lại tuần hoàn. Vì vậy mà các tính chất hóa học và lý học của các nguyên tố có vỏ hoặc lớp electron giống nhau sẽ giống nhau.

Thí dụ: Hydro và các kim loại kiềm có nhiều tính chất giống nhau vì vỏ s ngoài cùng trong các nguyên tử của chúng đều chứa 1 electron:

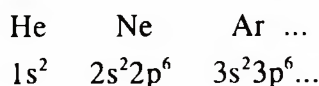


H	Li	Na	K ...
$1s^1$	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$...

Còn các nguyên tố kim loại kiềm thổ có các tính chất giống nhau vì vỏ electron ngoài cùng của chúng có 2electron:



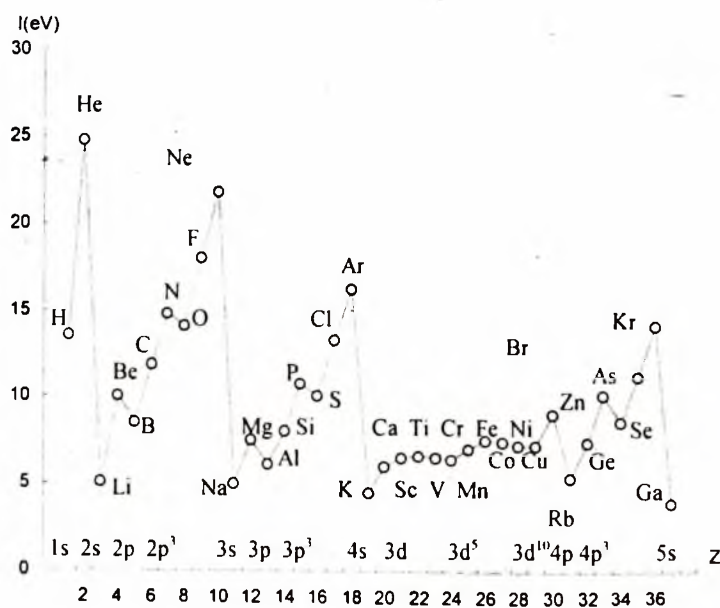
hoặc He, Ne, Ar,... được gọi là các khí trơ vì vỏ electron ngoài cùng của chúng đã bão hòa nên cấu trúc electron nguyên tử của các nguyên tố đó rất bền về mặt hóa học.



Vì vậy, ta có thể phát biểu định luật tuần hoàn theo quan điểm hiện đại như sau:

Tính chất của các đơn chất cũng như tính chất và dạng của các hợp chất của các nguyên tố phụ thuộc tuần hoàn vào điện tích hạt nhân nguyên tử của các nguyên tố đó.

Định luật tuần hoàn còn được phản ánh qua đồ thị của sự phụ thuộc tính chất của các nguyên tố vào điện tích hạt nhân nguyên tử của chúng. Tính chất ở đây có thể là nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, hệ số nén, hệ số dãn nở, bán kính nguyên tử, bán kính ion, năng lượng ion hóa, năng lượng phân li, nhiệt sinh các hợp chất... Hình 2.24 biểu diễn sự phụ thuộc một cách tuần hoàn năng lượng ion hóa I thứ nhất (năng lượng tách electron đầu tiên khỏi nguyên tử) vào Z.



Hình 2.24. *Sự phụ thuộc năng lượng ion hóa vào số thứ tự nguyên tố.*

Như vậy, việc xác định cấu trúc electron nguyên tử của tất cả các nguyên tố là xây dựng bảng hệ thống tuần hoàn, hoặc nói cách khác, bảng hệ thống chính là sự phân loại các nguyên tố hóa học theo cấu trúc electron nguyên tử của chúng.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2

1. a. Viết phương trình Schrödinger cho nguyên tử hydro và các ion giống hydro. Nêu rõ mục đích, nguyên tắc giải phương trình và giải thích tại sao lại chọn hệ vi mô nói trên cho bài toán này?

   b. Các kết quả tìm được: năng lượng electron, hàm sóng và các số lượng tử.

   c. Phân tích các kết quả:

   - Năng lượng electron và quang phổ bức xạ nguyên tử.
   - Orbital nguyên tử (AO) và mây electron.
   - Sự phân bố mật độ electron theo các trạng thái s, p, d.
   - Ý nghĩa các số lượng tử. Spin và các hàm sóng toàn phần một electron.

2. Đối với nguyên tử hydro

   a. Hãy chứng minh số sóng $\bar{\nu}$ của vạch quang phổ được tính theo hệ thức:

   $$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$; R_H là hằng số Rydberg.

   b. Tính hằng số Rydberg bằng lý thuyết.

   c. Vạch H_α (màu đỏ) có bước sóng $\lambda = 6563\,\mathring{A}$. Tính R_H theo số liệu thực nghiệm đó. (Cho biết $h = 6{,}625.10^{-27}$ erg.s; $c = 3.10^{10}$cm/s; $m_e = 9{,}1.10^{-28}$g; $e = 4{,}8.10^{10}$đv.tđcgs)

   (ĐS: b. $R_{H.LT} = 109195{,}16\text{cm}^{-1}$

   c. $R_{H.TN} = 109705\text{cm}^{-1}$)

3. a. Hãy tính số sóng $\bar{\nu}$ và bước sóng λ của vạch phổ đầu tiên và vạch phổ giới hạn của dãy Lyman và dãy vạch Balmer.

   b. Hãy tính năng lượng ra erg và eV của photon ứng với vạch giới hạn của dãy Lyman. Năng lượng đó còn có ý nghĩa gì?

   (cho biết $R_H = 109678\text{ cm}^{-1}$, $h = 6{,}625.10^{-27}$erg.s)

(ĐS: a. Vạch đầu tiên của dãy Lyman: $\bar{\nu} = 82258{,}5\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 1215\,\mathring{A}$

Vạch giới hạn của dãy Lyman: $\bar{\nu} = R_H = 109678\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 911{,}7\,\mathring{A}$

Vạch đầu tiên của dãy Balmer: $\bar{\nu} = 15233{,}06\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 6560\,\mathring{A}$

Vạch giới hạn của dãy Balmer: $\bar{\nu} = 27419{,}5\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 3640\,\mathring{A}$

b. $E = 21{,}8.10^{-12}$erg hay $E = 21{,}8.10^{-12}.\dfrac{1}{1{,}602.10^{-12}} = 13{,}6$ eV chính là năng lượng ion hóa của hydro).

4. Cho orbital nguyên tử $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$. Hãy viết biểu thức của các hàm sóng toàn phần một electron ứng với AO đã cho.

5. Giải bài toán về hệ nguyên tử nhiều electron được dựa trên mô hình gần đúng nào? Nội dung của mô hình đó là gì? Các phương pháp gần đúng nào được sử dụng để giải bài toán đó?

6. Hàm sóng toàn phần của hệ nhiều electron ở dạng định thức Slater đáp ứng được những yêu cầu gì?

7. Cấu trúc electron nguyên tử là gì? Hãy phát biểu các nguyên lý và quy tắc quy định sự phân bố electron trong nguyên tử.

8. Đối với lớp electron có số lượng tử n = 3 (lớp M):

   a. Hãy liệt kê ở dạng bảng các giá trị của ba số lượng tử ℓ, m, m_s ứng với lớp electron đã cho.

   b. Lớp M có bao nhiêu orbital $\psi_{n\ell m}$. Vẽ biểu diễn các orbital này.

   c. Lớp M có bao nhiêu hàm toàn phần 1 electron $\Psi_{n\ell m m_s}$ và số electron tối đa mà lớp M có thể có?

9. a. Năng lượng electron trong nguyên tử nhiều electron phụ thuộc vào những số lượng tử gì? và như thế nào?

   b. Dùng quy tắc Klechkowski để xác định thứ tự các mức năng lượng từ 1s đến 7s

10. Đối với nguyên tử oxy, hãy áp dụng các quy tắc Slater để:

    a. Xác định điện tích hiệu dụng Z^* đối với electron 1s, đối với electron 2s, đối với electron 2p.

    b. Xác định năng lượng của electron 1s, của electron 2s, của electron 2p và năng lượng electron của nguyên tử oxy ở trạng thái cơ bản.

    c. Viết các biểu thức toán học của các hàm bán kính: R_{1s}, R_{2s}, R_{2p} (lấy bán kính Bohr a_o là đơn vị dài)

(ĐS: a. Đối với 1s: $Z^* = 7,70$; đối với 2s cũng như 2p: $Z^* = 4,55$
b. $E_{1s} = -806,5$ eV; $E_{2s} = E_{2p} = -70,4$ eV; $E_o = -2035,4$eV
c. $R_{1s} = Ce^{-7,7r}$; $R_{2s} = R_{2p} = Cre^{-2,275r}$).



CHƯƠNG 3

CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Các nguyên tử có khả năng liên kết với nhau tạo thành phân tử. Nếu không có sự hiểu biết về bản chất tương tác giữa các nguyên tử thì không thể giải thích được cơ chế của sự hình thành, thành phần, cấu tạo, khả năng phản ứng và các tính chất của các hợp chất hóa học.

Thuyết hóa trị là vấn đề trung tâm của hóa học hiện đại. Được cơ học lượng tử soi sáng, thuyết hóa trị là cơ sở của cấu tạo phân tử và liên kết hoá học. Nó nhằm giải quyết các vấn đề thuộc về nguồn gốc, bản chất những nội dung mà thuyết cấu tạo hóa học kinh điển đã tổng kết được dựa trên thực nghiệm:

- Tại sao một số nguyên tử có thể tham gia tạo thành các hợp chất hóa học còn một số nguyên tử khác lại không có khả năng đó.

Thí dụ: phản ứng $2H \rightarrow H_2$ có thể thực hiện được còn phản ứng $2He \rightarrow He_2$ lại không thể xảy ra.

- Bản chất lực tương tác giữa các nguyên tử và giữa các phân tử là gì và từ đó giải thích tính bền của liên kết hóa học.
- Tại sao các nguyên tử chỉ kết hợp với nhau theo một trật tự xác định. Sự thay đổi trật tự đó sẽ dẫn đến sự thay đổi cấu tạo và tính chất của các chất mà các nguyên tử đó tạo thành (hiện tượng đồng phân).
- Giải thích vì sao các nguyên tử liên kết với nhau trong phân tử theo một tỉ số xác định.

Thí dụ: CH_4 là phân tử bền, còn không tồn tại CH_2, CH_5,..., nghĩa là ta phải xét đến hóa trị của các nguyên tố, tính bão hòa hóa trị của liên kết hóa học.

- Phải xác định cấu tạo hình học của phân tử: Sự phân bố của các nguyên tử trong phân tử có thể ở trên đường thẳng, mặt phẳng hay trong không gian ba chiều.
- Giải thích ảnh hưởng tương tác giữa các nguyên tử không trực tiếp liên kết với nhau trong một phân tử hay giữa các phân tử đến cấu tạo và tính chất của các chất (hiệu ứng cảm ứng)...

3.1. CÁC LOẠI LIÊN KẾT HÓA HỌC

Trong hóa học, các loại liên kết hóa học hay gặp nhất là liên kết cộng hóa trị (còn gọi là liên kết đồng cực) và liên kết ion. Liên kết cộng hóa trị và liên kết ion là liên kết giữa các nguyên tử trong một phân tử. Đó là những liên kết mạnh (liên kết bền).

Tuy nhiên, các phân tử đã bão hòa hóa trị cũng có khả năng tương tác với nhau để hình thành những liên hợp lớn hơn. Loại liên kết này bao gồm kiểu liên kết hydro và liên kết Van der Waals (liên kết yếu).

Ngoài ra, trong kim loại, các nguyên tử được gắn với nhau bằng một liên kết đặc biệt gọi là liên kết kim loại (liên kết này rất bền).

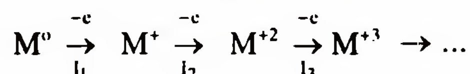
3.1.1. Độ âm điện của các nguyên tố hóa học

Trong việc hình thành các liên kết hóa học, electron của nguyên tử đóng một vai trò quyết định, đặc biệt là electron ở các vỏ ngoài cùng có tính linh động cao (electron hóa trị)

Vì vậy, trước khi xét từng loại liên kết hóa học, ta cần phải dùng một đại lượng đặc trưng cho khả năng của nguyên tử có thể cho hay nhận hoặc dùng chung các electron hóa trị trong tương tác hóa học. Đại lượng đó chính là độ âm điện của các nguyên tố hóa học. Nó được định nghĩa qua năng lượng ion hóa và ái lực electron của nguyên tử.

3.1.1.1. Năng lượng ion hóa

Năng lượng ion hóa I của một nguyên tử là năng lượng cần phải tiêu thụ để tách một electron ra khỏi nguyên tử. Nếu có nhiều electron được tách ra lần lượt theo các giai đoạn:



$$M^0 \xrightarrow[I_1]{-e} M^+ \xrightarrow[I_2]{-e} M^{+2} \xrightarrow[I_3]{-e} M^{+3} \rightarrow \ldots$$

thì mỗi giai đoạn đòi hỏi năng lượng ion hóa riêng và tất nhiên càng về sau, năng lượng ion hóa càng tăng vì điện tích dương của ion kim loại tăng như được thể hiện ở bảng 3.1.

Như ta đã biết, năng lượng ion hóa có thể xác định bằng phương pháp quang phổ nguyên tử. Năng lượng ion hóa có thứ nguyên của năng lượng: eV, kJ/mol, kcal/mol.

3.1.1.2. Ái lực electron của nguyên tử

Ái lực electron của một nguyên tử chính là năng lượng E được giải phóng ra trong quá trình nguyên tử thu thêm electron để trở thành ion âm và cũng có thứ nguyên như I.

Ái lực electron của một số nguyên tố được ghi ở bảng 3.2.

Khi nguyên tử thu một electron thì năng lượng được thoát ra (E > 0) nhưng nếu nhận thêm một electron thứ 2 thì ngược lại phải tiêu thụ năng lượng (E < 0) vì các electron đó cùng tích điện âm đẩy nhau.

Bảng 3.1. *Năng lượng ion hóa của một số nguyên tố*

Z	Nguyên tử	Cấu trúc electron	Năng lượng ion hóa (eV)			
			I_1	I_2	I_3	I_4
1	H	$1s^1$	13,595	-	-	-
2	He	$1s^2$	24,581	54,403	-	-
3	Li	[He] $1s^1$	5,390	75,619	122,419	-
4	Be	[He] $2s^2$	9,320	18,206	153,850	217,657
5	B	[He] $2s^2 2p^1$	8,296	25,149	37,920	259,298
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	11,256	24,376	47,871	64,480
7	N	[He] $2s^2 2p^3$	14,530	25,593	47,426	77,450
8	O	[He] $2s^2 2p^4$	13,614	35,146	54,934	77,394
9	F	[He] $2s^2 2p^5$	17,418	34,980	62,646	87,230
10	Ne	[He] $2s^2 2p^6$	21,559	41,070	63,500	97,160
11	Na	[Ne] $3s^1$	5,138	47,290	71,650	98,880
12	Mg	[Ne] $3s^2$	7,644	15,301	80,120	109,290
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	5,984	18,823	28,440	119,960
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	8,149	16,340	33,460	45,130
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	10,484	19,720	30,156	51,354
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	10,357	23,400	35,000	47,290
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	13,010	23,800	39,900	53,500
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$	15,755	27,620	40,900	59,790
19	K	[Ar] $4s^1$	4,339	31,810	46,000	60,900
20	Ca	[Ar] $4s^2$	6,111	11,868	51,210	67,000
21	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$	6,560	12,800	24,750	74,500
22	Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$	6,830	13,570	27,470	45,400
23	V	[Ar] $4s^2 3d^3$	6,740	14,650	29,310	48,350
24	Cr	[Ar] $4s^2 3d^4$	6,760	16,490	30,950	50,900
25	Mn	[Ar] $4s^2 3d^5$	7,430	15,640	33,690	53,400
26	Fe	[Ar] $4s^2 3d^6$	7,900	16,180	30,640	55,900
27	Co	[Ar] $4s^2 3d^7$	7,890	17,050	33,490	53,200
28	Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	7,680	18,150	35,160	56,000
29	Cu	[Ar] $4s^2 3d^9$	7,720	10,290	36,830	58,900
30	Zn	[Ar] $4s^2 3d^{10}$	9,390	17,960	39,700	61,600
31	Ga	[Ar] $4s^2 4d^{10} 4p^1$	6,000	20,510	30,700	64,300

Bảng 3.2. *Ái lực của một số nguyên tố*

Quá trình	$H \xrightarrow{+e} H^-$	$Cl \xrightarrow{+e} Cl^-$	$O \xrightarrow{+e} O^-$	$S \xrightarrow{+e} S^-$	$S^- \xrightarrow{+e} S^{2-}$	$O^- \xrightarrow{+e} O^{2-}$
E, kJ/mol	+77	+373	+293	+209	-335	-706

Việc đo trực tiếp ái lực electron khó khăn hơn nhiều so với năng lượng ion hóa. Thường ái lực electron được xác định bằng các phương pháp gián tiếp (bằng sơ đồ nhiệt hóa học Born – Haber).

3.1.1.3. Độ âm điện

- Phương pháp Mulliken

Xét 2 nguyên tử thuộc hai nguyên tố A và B thì hiệu ứng nhiệt của quá trình này sẽ là:



$$Q_1 = E_B - I_A \qquad A \qquad B \qquad (1)$$

E_B là ái lực electron của nguyên tử B, I_A là năng lượng ion hóa của nguyên tử A.

Nếu electron chuyển từ B sang A



$$Q_2 = E_A - I_B \qquad A \qquad B \qquad (2)$$

E_A là ái lực electron của nguyên tử A, I_B là năng lượng ion hóa của nguyên tử B.

Quá trình nào có lợi nhất về mặt năng lượng sẽ được ưu tiên xảy ra. Giả sử quá trình (1) xảy ra, nghĩa là electron chuyển từ A sang B thì:

$$Q_1 > Q_2$$

hay: $E_B - I_A > E_A - I_B$, do đó: $E_B + I_B > E_A + I_A$

Kí hiệu $\chi \equiv E + I$ 3(1)

Ta có $\chi_B > \chi_A$

Đại lượng χ được gọi là độ âm điện.

Vậy khi hai nguyên tố tương tác với nhau, electron có khuynh hướng chuyển sang nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn.

Thí dụ đối với flo: $I = 415$ kcal/mol

$E = 95$ kcal/mol

$\chi_F = 510$ kcal/mol

Đối với Li $\chi_{Li} = 128$ kcal/mol.

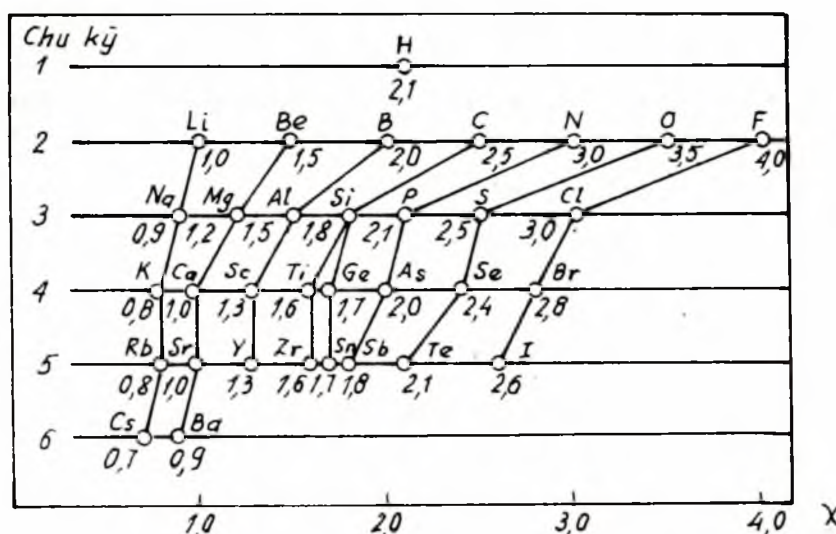
Nhược điểm của phương pháp Mulliken là chỉ xác định được ái lực electron của một số ít nguyên tố.

- Phương pháp Pauling

Trong phương pháp này, độ âm điện của Li được quy ước làm đơn vị $\chi_{Li} = 1$. Độ âm điện tương đối của tất cả các nguyên tố khác được xác định theo đơn vị này. Thí dụ độ âm điện của F là lớn nhất và bằng:

$$\chi_F = \frac{510}{128} = 4 \text{ đơn vị quy ước.}$$

Độ âm điện của Cs là bé nhất (Cs = 0,7). Còn độ âm điện của các nguyên tố khác có giá trị nằm giữa χ_{Cs} và χ_F (hình 3.1)



Hình 3.1. *Độ âm điện của các nguyên tố.*

3.1.2. Các loại liên kết hóa học cơ bản

Độ âm điện được dùng để phân loại các liên kết hóa học và giải thích nhiều tính chất của chúng. Có hai loại liên kết hóa học cơ bản là liên kết ion và liên kết cộng hóa trị.

- *Liên kết ion* (còn gọi là liên kết dị cực hay điện từ hóa trị)

Liên kết này được tạo thành bởi các nguyên tố có độ âm điện khác nhau nhiều. Thí dụ vì $\chi_{Cl} > \chi_{Na}$ nên có quá trình chuyển electron từ Na sang Cl: Na → Cl để tạo thành hợp chất có liên kết ion là Na^+Cl^-. Phân tử của các hợp chất có liên kết ion sẽ bị phân ly thành các ion trong dung môi phân cực.

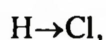
- *Liên kết cộng hóa trị*

Liên kết cộng hóa trị được hình thành giữa các nguyên tố có độ âm điện như nhau. Các electron hóa trị của các nguyên tố không bị lệch về phía của nguyên tử nào mà sẽ được dùng chung.

Thí dụ các phân tử có liên kết cộng hóa trị là N_2, O_2, Cl_2,... Trong dung môi phân cực chúng không bị phân ly.

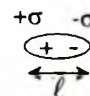
Hai loại liên kết trên chỉ là các trường hợp giới hạn. các liên kết thực sẽ là các liên kết mang tính trung gian giữa liên kết ion và liên kết đồng cực, gọi là liên kết đồng cực phân cực. Loại liên kết này do các nguyên tố có độ âm điện khác nhau không nhiều tạo thành. Các electron dùng chung không bị lệch hẳn về một nguyên tử của nguyên tố nào như trong liên kết ion. Nói cách khác là trong liên kết đồng cực phân cực có sự chuyển dịch về phía một nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn. Sự phân cực liên kết như vậy được kí hiệu sau đây:

Thí dụ đối với phân tử HCl được biểu diễn:





hoặc



+σ và -σ là các phần dư điện tích dương và âm do sự chuyển dời không hoàn toàn của các electron dùng chung sinh ra. ℓ **là khoảng cách** giữa hai trọng tâm điện tích đó. Mức độ phân cực được xác định bằng một mômen lưỡng cực điện

$$\vec{\mu} = e\ell \quad 3(2)$$

$\vec{\mu}$ có giá trị càng lớn khi phân tử bị phân cực càng mạnh. Như vậy, phân tử có liên kết ion sẽ có mômen lưỡng cực lớn nhất, phân tử có liên kết đồng cực sẽ có mômen lưỡng cực nhỏ nhất ($\vec{\mu}$=0) và kí hiệu là ⊕, nghĩa là hai trọng tâm điện tích dương và âm trùng nhau (phân tử không bị phân cực).

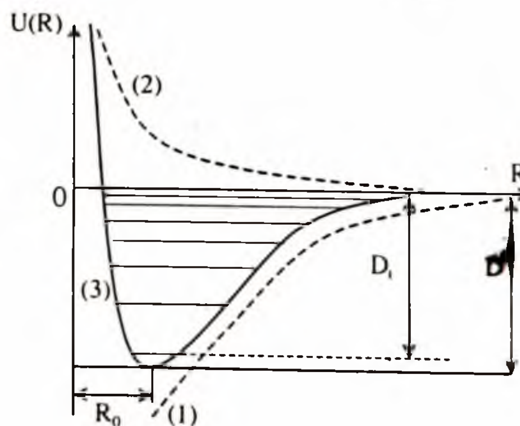
Mômen lưỡng cực điện là một đại lượng véctơ, có chiều quy ước từ trọng tâm điện tích dương sang trọng tâm điện tích âm. Nó có thứ nguyên là [điện tích][độ dài]. Thí dụ [coulomb][mét] = (C.M). Cách xác định $\vec{\mu}$ và ứng dụng của nó để xác định cấu tạo chất sẽ nói đến ở chương 4.

3.1.3. Những đặc trưng cơ bản của liên kết hóa học

Muốn biết những đặc trưng cơ bản của liên kết hóa học, ta xét đường cong biểu diễn sự phụ thuộc thế năng U(R) của phân tử hai nguyên tử vào khoảng các R giữa các nguyên tử đó (hình 3.2).

Trong phân tử tồn tại cả tương tác hút và tương tác đẩy:

Nếu hai nguyên tử ở cách xa vô tận ($R = R_\infty$) thì không có sự tương tác giữa chúng. Vì vậy, năng lượng tương tác $U(R_\infty) = 0$ và được biểu diễn bằng đường thẳng đi qua vị trí 0 (trục OR).



Hình 3.2. *Sự phụ thuộc U(R) vào R.*

Khi hai nguyên tử tiến lại gần và ở khoảng cách nào đó sẽ xuất hiện lực hút và thế năng hút tương ứng giữa chúng. Tương tác hút được biểu diễn bằng đường cong (1).

Nhưng đồng thời với việc giảm R, lực đẩy và thế năng đẩy giữa các nguyên tử cũng xuất hiện. Tương tác đẩy được phản ánh qua đường cong (2). Đường cong thế năng (3) là kết quả cộng đồ thị của (1) và (2).

Ở khoảng cách xác định ($R = R_o$) lực hút và lực đẩy cân bằng nhau và thế năng của hệ đạt giá trị cực tiểu và âm.

$$U_{min}(R_o) < 0 \qquad 3(3)$$

Chỉ ở trạng thái này liên kết hóa học giữa các nguyên tử mới được tạo thành và phân tử mới tồn tại bền. Vậy, 3(3) là điều kiện để tạo thành liên kết hóa học. Về trị số tuyệt đối $|U_{min}(R_o)|$ bằng khoảng cách từ điểm cực tiểu trên đường cong (3) đến trục hoành (D). Trạng thái ứng với vị trí cực tiểu trên đường cong (3) gọi là trạng thái cơ bản. Ở các trạng thái phân tử có thế năng cao hơn thì phân tử sẽ kém bền (trạng thái kích thích). Các đường nằm ngang trên đường cong (3) biểu diễn các mức năng lượng dao động của phân tử 2 nguyên tử ứng với các trạng thái kích thích khác nhau. Độ lớn của các mức năng lượng dao động đó tỉ lệ với biên độ dao động (độ xê dịch) của các nguyên tử quanh vị trí cân bằng R_o, nghĩa là theo chiều tăng của R. Các nguyên tử dao động càng mạnh và do đó thế năng của các phân tử càng tăng. Khi R có giá trị rất lớn thì các nguyên tử không còn tương tác với nhau nữa, nghĩa là phân tử bị phân ly thành các nguyên tử tự do. Mức năng lượng dao động ứng với trạng thái phân ly chính là đường giới hạn trùng với trục OR.

Năng lượng cần tiêu tốn để cho phân tử từ trạng thái cơ bản chuyển lên trạng thái phân ly gọi là năng lượng phân ly. Theo định nghĩa này, trên hình 3.2, D chính là năng lượng phân ly của phân tử hai nguyên tử. Năng lượng phân ly mang dấu dương và thường tính bằng kcal/mol. Thực nghiệm cho biết rằng phân tử sẽ ở trạng thái cơ bản có năng lượng cao hơn năng lượng ứng với vị trí cực tiểu của đường cong thế năng (3) một chút. Vì vậy, năng lượng phân ly thực của phân tử xác định được không phải là D mà là D_t. Dao động của phân tử và năng lượng phân ly sẽ được khảo sát kỹ hơn ở chương 4.

Từ đường cong thế năng (3), ta rút ra được hai đại lượng đặc trưng chung cho các loại liên kết hóa học về mặt định lượng, đó là độ bền và độ dài của liên kết.

3.1.3.1. Độ bền của liên kết

Độ bền của liên kết được đặc trưng bằng năng lượng liên kết ε - năng lượng cần tiêu tốn để phá vỡ liên kết làm cho phân tử bị phân ly thành các nguyên tử tự do. Năng lượng liên kết có dấu dương ($\varepsilon > 0$).

Theo định nghĩa năng lượng liên kết chính là năng lượng phân ly ($\varepsilon = D$)

Độ bền của liên kết còn được đánh giá bằng năng lượng tạo liên kết - năng lượng được giải phóng khi tạo thành (sinh) liên kết từ các nguyên tử.

Như vậy là năng lượng tạo liên kết có độ lớn bằng năng lượng liên kết nhưng ngược dấu ($-\varepsilon < 0$).

Từ đó ta suy ra:

- Tổng năng lượng tạo liên kết của tất cả các liên kết $\Sigma(-\varepsilon)$ trong phân tử bằng năng lượng tạo thành (nhiệt sinh ΔH) phân tử từ các nguyên tử.

- Tổng năng lượng liên kết của tất cả các liên kết $\Delta\varepsilon$ trong phân tử (tức là năng lượng phân ly toàn phần của phân tử) về độ lớn bằng năng lượng tạo phân tử nhưng ngược dấu.

Muốn tính các năng lượng trên ta có thể dựa vào hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học (phương pháp nhiệt hóa học).

Thí dụ: Tính các năng lượng đó đối với các phân tử CH_4, C_2H_6 và các liên kết C – H, C–C cho biết các phản ứng sau đây:


$C(gr) + 2H_2 \rightarrow CH_4 \qquad \Delta H^0_I = -15{,}99$ kcal (I)


$2C(gr) + 3H_2 \rightarrow C_2H_6 \qquad \Delta H^0_{II} = -16{,}52$ kcal (II)


$C(gr) \rightarrow C(k) \qquad \Delta H^0_{III} = 172{,}7$ kcal (III)


$H_2 \rightarrow 2H \qquad \Delta H^0_{IV} = 103{,}05$ kcal (IV)

Tổ hợp các phản ứng (I), (III) và (IV), cụ thể là:

2(IV) +(III) -(I) ta được phản ứng phân ly CH_4 thành các nguyên tử:


$CH_4 \rightarrow C(k) + 4H \qquad \Delta H^0_V = 394{,}79$ kcal (V)

ΔH^0_V =394,79 kcal là năng lượng phân ly toàn phần của phân tử CH_4 thành các nguyên tử, tức là tổng năng lượng phân ly của 4 liên kết C–H (còn năng lượng tạo phân tử CH_4 sẽ bằng $-\Delta H^0_V = -394{,}79$ kcal):

$$\Sigma\varepsilon = 4\varepsilon_{C-H} = 394{,}79$$

Tương tự, nếu tổ hợp các phản ứng (II), (III), và (IV):

3(IV) + 2(III) - (II) thì sẽ được:


$C_2H_6 = 2C\ (k) + 6H \qquad \Delta H^0_{VI} = 671{,}10$ kcal

Từ phản ứng này ta có:

$$\Sigma\varepsilon = \varepsilon_{C-C} + 6\,\varepsilon_{C-H} = 671{,}10$$

Kết quả ta có hệ phương trình:

$$4\varepsilon_{C-H} = 394{,}79$$

$$\varepsilon_{C-C} + 6\varepsilon_{C-H} = 671{,}10$$

Sau khi giải hệ phương trình này ta được năng lượng của các liên kết:

$$\varepsilon_{C-H} = 98,70 \text{ kcal/mol}$$

$$\varepsilon_{C-C} = 78,90 \text{ kcal/mol}$$

và do đó năng lượng tạo liên kết sẽ là:

$$-\varepsilon_{C-H} = -98,70 \text{ kcal/mol}$$

$$-\varepsilon_{C-C} = -78,90 \text{ kcal/mol}$$

Về mặt thực nghiệm ta còn có thể xác định năng lượng liên kết bằng phương pháp phổ dao động ở chương 4. Tính toán cơ học lượng tử đối với năng lượng liên kết sẽ được trình bày ở các mục sau của chương này.

3.1.3.2. Độ dài của liên kết

Độ dài của liên kết là khoảng cách (đo bằng Å) giữa hai hạt nhân nguyên tử ở trạng thái cân bằng (chính là R_o).

Độ dài của liên kết càng giảm thì độ bền của liên kết càng tăng. Thí dụ:

Liên kết	Trong hợp chất	R_o (Å)	ε (kcal/mol)
C - C	Hydrocacbon no	1,54	78,90
C = C	Benzen	1,40	116,40
C ≡ C	Axetylen và các dẫn xuất	1,20	196,70

Ngoài các đặc trưng chung đó, riêng đối với liên kết cộng hóa trị còn có các đặc trưng quan trọng khác là tính số nguyên, tính bão hoà và tính định hướng (các tính chất này không đặc trưng cho liên kết ion).

- Tính số nguyên

Tính số nguyên biểu hiện ở chỗ là số hóa trị của một nguyên tử là số nguyên.

Thí dụ: Hóa trị của cacbon là 4 trong phân tử CH_4, N có hóa trị 3 trong NH_3 ...

- Tính bão hòa

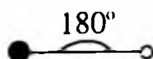
Tính bão hòa biểu hiện ở chỗ là khi nguyên tử đã dùng hết hóa trị của mình để tham gia liên kết thì nó không thể tham gia liên kết khác được nữa.

- Tính định hướng

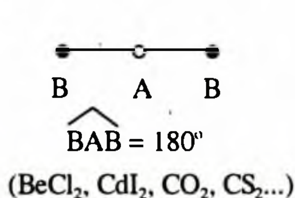
Nói đến tính chất này nghĩa là nói đến góc hóa trị. Góc hóa trị là góc được tạo bởi các đường liên kết (đường nối các hạt nhân của các nguyên tử tham gia liên kết) trong phân tử.

Độ lớn của các góc hóa trị phụ thuộc vào bản chất của các nguyên tử và đặc tính của các liên kết. Cấu tạo hình học của phân tử phụ thuộc vào các góc hóa trị.

Thí dụ: Nếu góc hóa trị bằng 180° thì các nguyên tử trong phân tử sẽ nằm trên một đường thẳng:

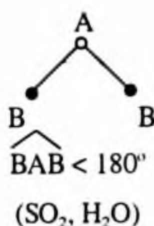


Đối với phân tử có 3 nguyên tử trở lên có thể tồn tại cấu tạo hình học khác nhau:



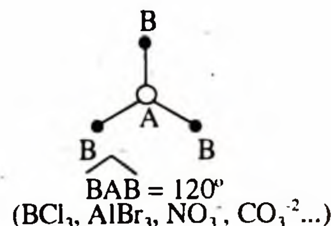
$\widehat{BAB} = 180°$

($BeCl_2$, CdI_2, CO_2, CS_2...)



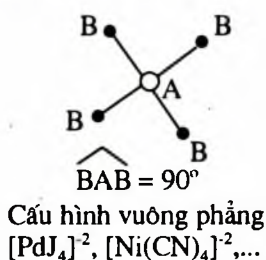
$\widehat{BAB} < 180°$

(SO_2, H_2O)



$\widehat{BAB} = 120°$

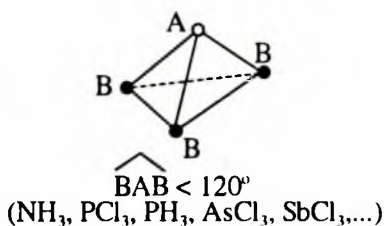
(BCl_3, $AlBr_3$, NO_3^-, CO_3^{-2}...)



$\widehat{BAB} = 90°$

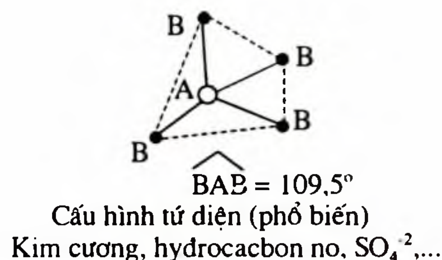
Cấu hình vuông phẳng

$[PdJ_4]^{-2}$, $[Ni(CN)_4]^{-2}$,...



$\widehat{BAB} < 120°$

(NH_3, PCl_3, PH_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$,...)



$\widehat{BAB} = 109,5°$

Cấu hình tứ diện (phổ biến)

Kim cương, hydrocacbon no, SO_4^{-2},...

Các tính chất số nguyên, bão hòa hóa trị và định hướng của liên kết cộng hóa trị chỉ có thể được giải thích trên quan điểm của cơ học lượng tử mà ta sẽ đề cập đến.

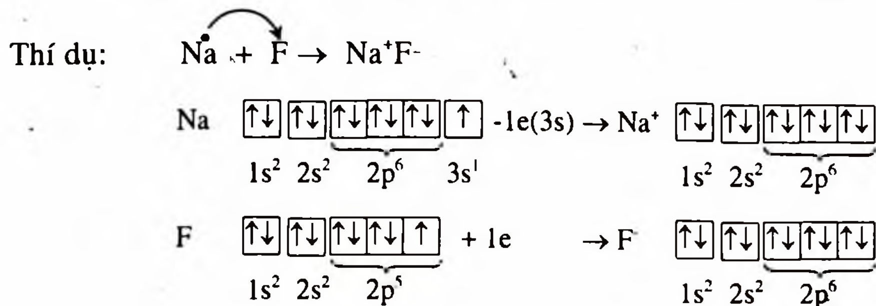
3.1.4. Liên kết ion

3.1.4.1. Thuyết Kossel

Năm 1916 nhà bác học Kossel (người Đức) đã nêu ra lý thuyết về liên kết ion. Theo thuyết này, khi hai nguyên tố có độ âm điện khác nhau rõ rệt tương tác với nhau thì nguyên tố có độ âm điện lớn hơn (á kim mạnh hơn) có xu hướng nhận electron để trở thành ion âm; còn nguyên tố có độ âm điện nhỏ hơn (kim loại mạnh hơn) thì nhường electron để biến thành ion dương.

Sau khi tạo liên kết ion, các ion dương và âm đều có cấu trúc electron như của nguyên tử khí trơ gần chúng nhất trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

Thí dụ: $Na + F \rightarrow Na^+F^-$

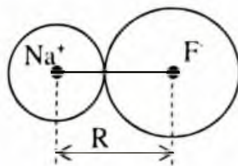


Vì $\chi_F > \chi_{Na}$ nên Na dễ mất electron (trên orbital $3s^1$ và F dễ nhận electron đó để trở thành các ion Na^+ và F^- cùng có cấu trúc electron giống như cấu trúc electron của nguyên

tử khí trơ gần chúng nhất trong bảng tuần hoàn là Ne $1s^2 2s^2 2p^6$. Vì thế cả Na^+ lẫn F^- tồn tại bền, nhưng tất cả hai ion đó không trơ về mặt hóa học như Ne vì chúng đều mang điện tích ngược dấu nhau (+e và -e) và do đó hút lẫn nhau theo lực tĩnh điện Coulomb tạo thành liên kết ion giữa Na^+ và F^-.

$$f_h = -\frac{e_1 e_2}{R^2} = -\frac{e^2}{R^2} \qquad 3(4)$$

R là khoảng cách giữa Na^+ và F^- (hình 3.3)



Hình 3.3. *Phân tử ion Na^+F^-.*

Vậy, bản chất của liên kết ion là lực tĩnh điện gây nên bởi trường tĩnh điện đối xứng không gian (đối xứng cầu) không bão hòa của ion trung tâm. Vì vậy, liên kết ion không có tính chất bão hòa và tính chất định hướng.

Đặc điểm của hợp chất có liên kết ion là khi kết tinh sẽ cho mạng lưới tinh thể ion.

Ở trạng thái nóng chảy và trong dung dịch, các hợp chất ion sẽ bị phân ly thành các ion. Phân tử của các hợp chất ion chỉ tồn tại riêng biệt ở nhiệt độ cao (thể khí)

Thuyết Kossel chỉ đúng cho các hợp chất ion điển hình Na^+Cl^-, Na^+F^-,...

3.1.4.2. Năng lượng liên kết ion

Phân tử ion A^+B^- được tạo thành từ các nguyên tử A, B qua các giai đoạn: ion hóa nguyên tử A, tạo ion B^-, tương tác giữa hai ion A^+ và B^-:

$$+\begin{cases} A = A^+ + e + I_A & (1) \\ B + e = B^- - E_B & (2) \\ A^+ + B^- = A^+B^- + E & (3) \end{cases}$$

$$A + B = A^+B^- + I_A - E_B + E \qquad (4)$$

I_A là năng lượng ion hóa của nguyên tử A, E_B là ái lực electron của nguyên tử B, E là hiệu ứng năng lượng do các ion A^+ và B^- tương tác với nhau.

Phản ứng tổng cộng (4) làm xuất hiện liên kết ion trong phân tử ion A^+B^- từ các nguyên tử A và B đồng thời giải phóng năng lượng $I_A - E_B + E$. Theo định nghĩa $-\varepsilon_{AB} = I_A - E_B + E$ là năng lượng tạo thành phân tử khí AB từ các nguyên tử A và B cũng ở trạng thái khí. Vậy, năng lượng liên kết ion trong phân tử AB sẽ là $\varepsilon_{A^+B^-}$

Vì năng lượng tương tác giữa A^+ và B^- bằng thế năng hút cộng với thế năng đẩy $E=U_h+U_d$ nên muốn xác định E ta cần phải tìm U_h và U_d.

Từ biểu thức liên hệ giữa lực hút và thế năng hút:

$$f_h = -\frac{dU(R)}{dR} \quad \text{ta có:}$$

$$U_h = -\int_{\infty}^{R} f_h dR \qquad 3(5)$$

Thay giá trị của f_h từ 3(4) vào 3(5) ta được:

$$U_h = \int_{\infty}^{R} \frac{e^2}{R^2} dR = -\frac{e^2}{R} \qquad 3(6)$$

Theo công thức thực nghiệm của Born:

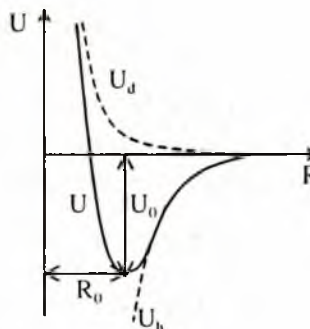
$$U_d = \frac{B}{R^n} \qquad 3(7)$$

và dựa vào sự liên hệ giữa U_d và f_d ta có:

$$f_d = \frac{dU_d}{dR} = -\frac{nB}{R^{n+1}} \qquad 3(8)$$

trong đó B là hằng số, n gọi là hệ số đẩy Born. Vì lực đẩy giảm nhanh theo sự giảm R nên n có giá trị lớn hơn 1 nhiều lần. Nó phụ thuộc vào bản chất của các ion.

Đối với các ion có cấu trúc electron giống các khí trơ He, Ne, Ar, Kr, Xe thì n có các giá trị tương ứng là: 5, 7, 9, 10, 12.



Hình 3.4.
Sự phụ thuộc thế năng tương tác giữa các ion ngược dấu vào khoảng cách R.

Hình 3.4 biểu diễn sự phụ thuộc của U_d và U_h và thế năng tổng cộng vào R.

Ở trạng thái cân bằng, hai lực hút và đẩy cân bằng nhau (ứng với $R = R_0$, liên kết bền). Từ 3(4) và 3(8) ta có:

$$\frac{e^2}{R_0^2} = \frac{nB}{R_0^{n+1}} \quad \text{suy ra} \quad B = \frac{e^2 R_0^{n-1}}{n}$$

Thay giá trị của hằng số B vào 3(7) sẽ được:

$$U_d = \frac{e^2}{R_0 n} \qquad 3(9)$$

Từ 3(6) và 3(9) ta có thể viết biểu thức hiệu ứng năng lượng E ở trạng thái cân bằng:

$$E = U_0 = U_h + U_d = -\frac{e^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Vậy năng lượng tạo liên kết ion (phân tử ion A^+B^-) từ các nguyên tử của các nguyên tố có hóa trị 1 là:

$$-\varepsilon = -\frac{e^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) - E_B + I_A \qquad 3(10)$$

hoặc năng lượng liên kết tương ứng:

$$\varepsilon = \frac{e^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) + E_B - I_A \qquad 3(11)$$

Thí dụ: tính năng lượng liên kết trong phân tử khí K^+Cl^- cho biết R_0 = 2,67 Å, E_{Cl}=3,81eV; n = 9 (vì ion Cl^- và K^+ có cấu trúc electron giống của Ar). Thay các đại lượng trong 3(11) bằng các giá trị của chúng, ta có:

$$\varepsilon = \frac{(4,8.10^{-10})^2}{2,67.10^{-8}.1,6.10^{-12}}\left(1-\frac{1}{9}\right) + 3,81 - 4,34 = 4,25\text{eV} = 97,8 \text{ kcal/mol}$$

gần với giá trị năng lượng xác định bằng thực nghiệm là 101,2 kcal/mol.

Đối với phân tử gồm hai ion có nhiều hóa trị thì:

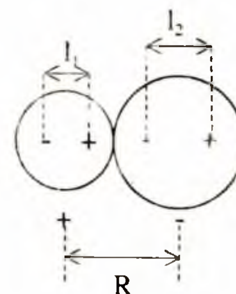
$$U_0 = -\frac{Z_1Z_2e^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \qquad 3(12)$$

và thay vào U_0 trong 3(12) và 3(10) hoặc 3(11) ta sẽ được năng lượng tạo thành hoặc năng lượng liên kết trong phân tử ion $A^{+Z_1}B^{-Z_2}$.

Cần phải nhấn mạnh rằng do bản chất sóng của electron nên xác suất tìm thấy nó trong trường hạt nhân A trong phân tử AB tuy rất nhỏ nhưng khác không. Điều đó chứng tỏ rằng electron không chuyển hoàn toàn từ A sang B, nghĩa là không tồn tại liên kết ion thuần tuý (100%).

3.1.4.3. Sự phân cực hóa ion

Sự không tồn tại liên kết ion thuần tuý có thể giải thích bằng ảnh hưởng tương tác lẫn nhau của các ion tích điện trái dấu ở gần nhau (hình 3.5).



Hình 3.5.
Phân cực hóa ion.

Khi các ion đó ở gần nhau sẽ xảy ra sự dịch chuyển các đám mây electron so với hạt nhân. Hiện tượng đó gọi là sự phân cực hóa ion. Do sự phân cực hóa đó mà làm xuất hiện mômen lưỡng cực cảm ứng của từng ion xác định theo công thức:

$$\mu_c = e\ell = \alpha E \qquad 3(13)$$

trong đó E là cường độ điện trường của ion; α là hệ số đặc trưng cho tính biến dạng (khả năng phân cực) của vỏ electron trong ion và được gọi là độ phân cực.

Ta có thể biết thứ nguyên của α bằng cách sau đây:

Vì $E = \frac{e}{r^2}$, r là bán kính của ion (đo bằng Å) nên thứ nguyên của E sẽ là:

$[E] = \frac{[\text{Điện tích}]}{[\text{Độ dài}]^2}$. Do đó từ 3(13) ta có: [điện tích].[độ dài] =[α]. $\frac{[\text{Điện tích}]}{[\text{Độ dài}]^2}$ và suy ra được $[\alpha]=[\text{độ dài}]^3$, nghĩa là α có thứ nguyên của thể tích và thường đo bằng $\mathring{A}^3$.

Qua đại lượng α, ta có thể đánh giá được khả năng bị phân cực hóa của một ion: α càng lớn thì ion bị phân cực hóa càng mạnh. α phụ thuộc vào bán kính, điện tích và cấu trúc của ion (bảng 3.3). Một cách gần đúng có thể xem $\alpha \approx r^3$.

Bảng 3.3. *Các yếu tố ảnh hưởng đến độ phân cực*

Ion	r	α	Ion	r	α	Ion	r	α	Ion	r	α
Li^+	0,68	0,029	Be^{+2}	0,35	0,008	F^-	1,33	0,96	O^{-2}	1,32	2,74
Na^+	0,97	0,187	Mg^{+2}	0,66	0,103	Cl^-	1,81	3,57	S^{-2}	1,74	8,94
K^+	1,33	0,888	Ca^{+2}	0,99	0,552	Br^-	1,96	4,99	Se^{-2}	1,91	11,45
Rb^+	1,47	1,499	Sr^{+2}	1,20	1,020	I^-	2,20	7,57	Te^{-2}	2,11	16,10
Cs^+	1,67	2,570	Ba^{+2}	1,34	1,860						

Vì vỏ electron ngoài liên kết yếu với hạt nhân nên có thể xem sự phân cực hóa của ion là sự biến dạng của vỏ electron ngoài.

Trong cùng một phân nhóm (các ion có cùng điện tích và cấu trúc electron) độ phân cực tăng từ trên xuống dưới theo chiều tăng của r (vì số lớp electron trong ion tăng lên là cho vỏ electron bên ngoài càng xa hạt nhân)

Đối với các ion có số electron như nhau và cấu trúc electron giống của khí trơ, thí dụ Mg^{+2}, Na^+, Ne^0, F^-, O^{-2} thì độ phân cực sẽ tăng theo chiều giảm của điện tích các hạt nhân, còn đối với các ion của cùng một nguyên tố, nếu ion nào có điện tích dương hơn thì độ phân cực của nó sẽ nhỏ hơn, thí dụ $\alpha_{Cu^{+2}} < \alpha_{Cu^+}$ tức là Cu^{+2} bị phân cực hóa kém hơn là Cu^+ (sự tăng điện tích hạt nhân sẽ làm cho vỏ electron bị hút càng mạnh và do đó r giảm, nghĩa là giảm α).

Quá trình phân cực hóa bao gồm hai mặt: một ion vừa bị phân cực hóa lại vừa có tác dụng phân cực hóa ion khác (phân cực hóa lẫn nhau). Vì vậy, căn cứ vào α của một ion ta không những chỉ biết mức độ bị phân cực của ion đó mà còn đánh giá tác dụng phân cực hóa của nó đối với các ion khác. Tác dụng phân cực hóa của một ion đối với các ion khác cũng phụ thuộc vào điện tích, bán kính và cấu trúc electron của nó nhưng theo hướng ngược lại so với trường hợp bị phân cực hóa; nghĩa là tác dụng phân cực hóa của một ion nào đó càng mạnh nếu điện tích của nó càng lớn (càng dương hơn), bán kính càng bé và vỏ electron của nó càng bền. Nói một cách khác là nếu một ion càng ít bị phân cực hóa thì tác dụng phân cực hóa của nó đối với các ion khác càng mạnh.

Vì các anion có kích thước lớn, điện tích nhỏ nên chúng bị các cation phân cực hóa mạnh nhưng tác dụng phân cực hóa của các anion đối với các cation không đáng kể. Vì

vậy, có thể xem như phân cực hóa một chiều. Tuy nhiên, nếu một cation nào đó dễ bị biến dạng thì mômen lưỡng cực của nó xuất hiện trong trường hợp này sẽ làm tăng thêm tác dụng phân cực hóa đối với anion và ngược lại, đến lượt mình, anion lại cũng có tác dụng phân cực hóa bổ sung đối với cation...(hiệu ứng phân cực hóa bổ sung).

3.1.4.4. Ảnh hưởng của sự phân cực hóa đến các tính chất của các chất

Khái niệm phân cực hóa có ý nghĩa quan trọng vì nó bổ khuyết cho thuyết Kossel và do đó có thể mô tả các tính chất và đặc điểm của các chất một cách chính xác hơn:

- Sự thay đổi tính chất của liên kết ion

Tùy thuộc sự phân cực hóa lẫn nhau giữa các ion trong phân tử yếu hay mạnh mà đám mây electron có thể bị chuyển dịch ít hoặc nhiều từ anion sang cation hay làm cho liên kết ion mang một phần tính chất của liên kết ion hóa trị và do đó liên kết sẽ bền hơn so với liên kết ion thuần túy. Vì vậy, để tính chính xác hơn năng lượng liên kết ion ta cần phải thêm số hạng biểu thị sự phân cực hóa E_p vào công thức 3(11):

$$\varepsilon_{AB} = \frac{e^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_P + E_B - I_A \qquad 3(14)$$

- Giải thích tính hoà tan của các chất

Phân cực hoá các ion làm tăng độ bền của liên kết ion và do đó sự phân ly của các hợp chất ion sẽ giamr đi (hoà tan yếu đi).

Thí dụ: do tác dụng phân cực hoá của ion Ag^+ lớn hơn của Na^+ và K^+ nên AgCl rất ít tan trong nước, trong khi đó NaCl, KCl được xem là hoà tan hoàn toàn.

Độ phân cực của các anion halogen tăng theo thứ tự Cl , Br , I (xem bảng 3.3) nên tích tan của các hợp chất AgCl, AgBr, AgI sẽ giảm theo thứ tự đó:

$$T_{AgCl} = 1{,}6.10^{10} > T_{AgBr} = 7{,}7.10^{13} > T_{AgI} = 1{,}5.10^{16}$$

- Sự phân cực hóa ảnh hưởng đến tính bền nhiệt của các chất tinh thể

Sự phân cực hóa lẫn nhau giữa các ion sẽ làm cho tinh thể dễ bị phá vỡ nghĩa là làm cho nhiệt độ nóng chảy của nó giảm xuống. Nhiệt độ nóng chảy của các tinh thể càng thấp khi mạng lưới của chúng bị biến dạng càng nhiều do kết quả của sự phân cực hóa càng mạnh.

Thí dụ: Vì ion Tl^+ dễ bị phân cực hóa hơn là ion Rb^+ nên tác động phân cực hóa của Tl đối với F mạnh hơn so với Rb^+ đối với F (hiệu ứng phân cực hóa bổ sung). Điều đó cho phép ta giải thích sự khác nhau về nhiệt độ nóng chảy của các muối TlF (327°C) và RbF (780°C).

Sự tăng nhiệt độ sẽ tạo điều kiện cho phân cực hóa xảy ra. Khi nung nóng, electron có thể chuyển từ anion sang cation một cách hoàn toàn và do đó xảy ra sự phân ly nhiệt của các chất. Sự phân cực hóa càng mạnh thì nhiệt độ phân ly càng thấp. Vì vậy, nhiệt độ phân ly của các muối chứa cùng một cation (Me) nhưng có các anion halogen khác nhau sẽ giảm theo thứ tự từ MeCl đến MeI. Còn đối với các muối chứa các cation kim loại kiềm khác nhau thì nhiệt độ phân ly sẽ giảm theo thứ tự từ NaX đến LiX.

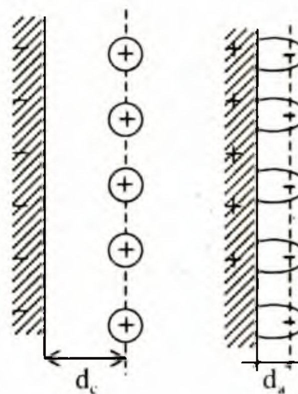
Khi đung nóng, dao động của các ion sẽ mạnh lên làm thay đổi vị trí của chúng trong tinh thể, một số ion này sẽ có điều kiện tiến lại gần một số ion khác dẫn đến việc xây dựng lại cấu tạo của một chất (hiện tượng biến đổi đa hình) của các muối TlF (327°C) và RbF (780°).

- Sự phân cực hóa ion ảnh hưởng đến điện dung của một lớp điện tích kép

Từ giáo trình điện hóa, ta biết rằng điện dung của lớp điện tích kép được xác định theo công thức:

$$C = \frac{D}{4\pi d} \qquad 3(15)$$

C là điện dung, D là hằng số điện môi, d là chiều dày của lớp điện tích kép. Vì anion bị phân cực hóa mạnh hơn cation (hình 3. 6) nên $d_a < d_c$ và do đó theo công thức 3(15) ta thấy điện dung $C_a > C_c$.



Hình 3.6. *Các lớp điện tích kép.*

- Giải thích tính chất quang học

Sự biến dạng vỏ electron sẽ ảnh hưởng đến tính chất quang học của các chất. Sự hấp thụ sóng điện từ có bước sóng khác nhau có liên quan với sự kích thích các electron bên ngoài. Sự chuyển mức electron đòi hỏi năng lượng càng nhỏ khi tiểu phân (ion, nguyên tử, phân tử) càng bị phân cực hóa mạnh.

Nếu tiểu phân bền vững (khó bị biến dạng) thì năng lượng cần để gây chuyển mức electron càng lớn. Vì vậy, tiểu phân phải hấp thụ các tia tử ngoại (cho phổ tử ngoại).

Nếu tiểu phân dễ bị phân cực hóa (vỏ electron không bền vững) thì sự kích thích electron đòi hỏi năng lượng nhỏ hơn, nghĩa là chỉ hấp thụ các tia nhìn thấy và tương ứng ta có vùng quang phổ nhìn thấy. Các chất hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy sẽ trở thành các chất có màu sắc.

Vì vậy, ngoài các chất mà màu sắc của chúng là màu sắc sẵn có của các ion chứa trong chúng còn có các chất chứa ion không có màu sắc nhưng do sự phân cực hóa lẫn nhau nên các chất đó trở thành có màu sắc.

Sự phân cực hóa và tác dụng phân cực hóa của các ion càng mạnh thì khả năng xuất hiện màu sắc càng nhiều.

Thí dụ: Vì $\alpha_{Cl^-} < \alpha_{Br^-} < \alpha_{I^-}$ nên màu sắc của các chất sau đây đậm dần theo trật tự: $NiCl_2 < NiBr_2 < NiI_2$

Hoặc CaI_2 không có màu còn PbI_2 có màu, ...

3.1.5. Liên kết cộng hóa trị

3.1.5.1. Thuyết Lewis

Khoảng năm 1916-1918, nhà bác học Lewis (Mỹ) đã đưa ra quan điểm về liên kết cộng hóa trị:

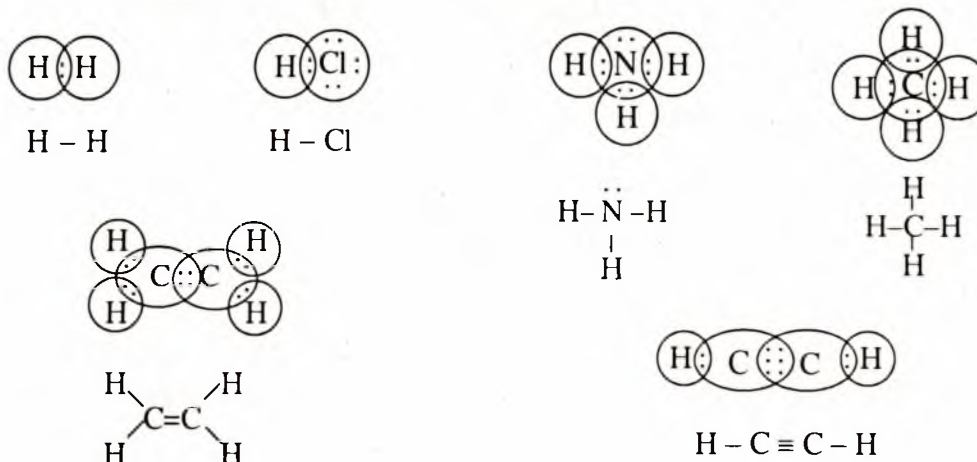
Liên kết cộng hóa trị được tạo thành bằng cách các nguyên tử tương tác góp chung một số electron sao cho tổng số electron lớp ngoài cùng của mỗi nguyên tử đạt đến cấu trúc electron của vỏ khí trơ (2 electron đối với nguyên tử hydro, 8 electron đối với các nguyên tử khác).

Thí dụ: Xét phân tử Cl_2. Mỗi nguyên tử Cl có 7 electron ở lớp ngoài ($3s^2 3p^5$).

Trong số đó có 1 electron được đem góp chung để tạo thành liên kết. Như vậy, 2 electron sẽ được đem dùng chung cho cả 2 nguyên tử Cl và mỗi nguyên tử Cl bây giờ có 8 electron ở lớp ngoài ($3s^2 3p^6$) giống như cấu trúc electron của Ar.



Cũng tương tự như thế đối với các nguyên tử khác. Riêng đối với nguyên tử hydro, số electron chỉ cần đạt đến 2 để có vỏ giống như của He.



Từ sơ đồ đó ta thấy rằng mỗi cặp electron dùng chung ứng với một vạch hóa trị (nối đơn): trong electron có 2 cặp electron dùng chung giữa hai nguyên tử C nên có 2 vạch hóa trị (nối đôi hay liên kết đôi). Trong axetylen có 3 cặp electron dùng chung giữa nguyên tử C nên có 3 vạch hóa trị (nối ba hay liên kết ba).

3.1.5.2. Các loại liên kết cộng hóa trị

- Liên kết cộng hóa trị thuần túy

Loại liên kết này được tạo thành từ hai nguyên tử của cùng một nguyên tố (χ như nhau). Các cặp electron dùng chung phân bố đối xứng giữa hai nguyên tử. Phân tử có liên kết cộng hóa trị thuần tuý không bị phân cực.

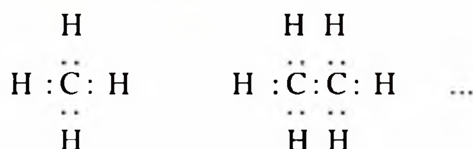
Thí dụ:Liên kết trong các phân tử H_2, Cl_2, O_2, N_2...là liên kết cộng hóa trị thuần túy (μ=0).

- Liên kết cộng hóa trị phân cực

Nếu hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau không nhiều tạo thành phân tử thì các cặp electron dùng chung có xu hướng chuyển dịch không hoàn toàn về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Đó là trường hợp của các phân tử HCl, HBr,...

Liên kết như vậy gọi là liên kết cộng hóa trị phân cực ($\mu \neq 0$).

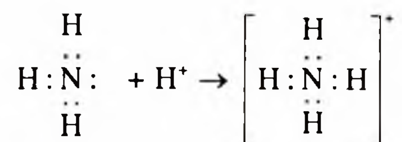
Trong một phân tử có nhiều nguyên tử gồm nhiều liên kết, từng liên kết có thể có mômen lưỡng cực riêng. Mômen lưỡng cực của phân tử bằng tổng vectơ các mômen lưỡng cực riêng của tất cả các liên kết. Mômen lưỡng cực của phân tử có thể bằng không nếu mômen lưỡng cực của các liên kết phân bố đối xứng, thí dụ như trong phân tử mêtan, êtan:



- Liên kết cho nhận

Liên kết trong đó cặp electron dùng chung do một trong hai tiểu phân (ion, nguyên tử, phân tử) cung cấp gọi là liên kết cho nhận.

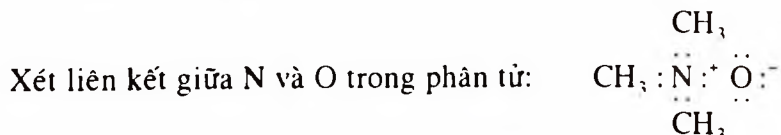
Thí dụ: Trong sự hình thành ion NH_4^+ từ NH_3 và H^+:



thì N đã cho cặp electron thừa chưa sử dụng còn H^+ nhận cặp electron đó để tạo thành liên kết thứ 4 giữa N và H gọi là liên kết cho nhận. Cả bốn liên kết N-H hoàn toàn giống nhau. NH_4^+ hoàn toàn đối xứng cho nên liên kết cho nhận trong NH_4^+ còn được gọi là liên kết phối trí.

- Liên kết bán cực

Đây là một trường hợp của liên kết cho nhận.



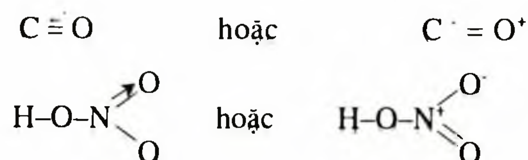
Bản thân nguyên tử O có 6 electron bên ngoài ($2s^2 2p^4$). Khi tương tác với $:N(CH_3)_3$ thì cặp electron chưa sử dụng của nguyên tử N sẽ cung cấp (cho) nguyên tử O. Vì vậy, N trở thành tích điện dương, O tích điện âm. Hai điện tích đó trái dấu hút nhau tạo thành một

liên kết ion. Vậy, giữa N và O đồng thời tạo hai liên kết: một liên kết cộng hóa trị và một liên kết ion.

Loại liên kết vừa là cộng hóa trị vừa là ion như thế gọi là liên kết bán phân cực và thường được kí hiệu:



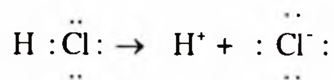
Tương tự ta có thể xét liên kết bán phân cực trong các phân tử CO và HNO_3:



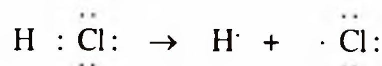
3.1.5.3. Sự ion hóa và sự phân ly liên kết cộng hóa trị

Khả năng tham gia phản ứng hóa học của các phân tử (quá trình phá vỡ liên kết cũ và tạo thành liên kết mới) không những phụ thuộc vào sự phân bố mật độ electron trong các liên kết mà còn được xác định bởi tính dễ dàng thay đổi sự phân bố đó (liên kết dễ bị phân cực). Mức độ thay đổi đó, như ta đã biết được đánh giá bằng độ phân cực của liên kết hoặc mômen lưỡng cực.

Do kết quả phân cực hóa mà liên kết cộng hóa trị có thể bị phá vỡ với sự chuyển cặp electron liên kết sang một trong các nguyên tử tham gia liên kết, tạo thành các ion dương và âm (quá trình ion hóa):



Do tác dụng nhiệt quang, bức xạ hạt nhân, tác động cơ học mạnh, phóng điện, các phản ứng hóa học... mà các hợp chất có liên kết cộng hóa trị có thể bị phân hủy thành các nguyên tử (quá trình phân ly):



Hay tổng quát hơn thành các gốc tự do - các tiểu phân chưa bão hòa hóa trị có khả năng phản ứng cao.

Thí dụ: :O: H, H :N: H, :S: H, ...

Các gốc tự do thường hay gặp và có ý nghĩa rất quan trọng trong các phản ứng dây chuyền.

3.1.6. Liên kết kim loại

Các electron hóa trị trong nguyên tử kim loại có tính linh động rất lớn. Khi kim loại ở trạng thái tinh thể, các electron này dễ bị tách ra khỏi nguyên tử. Nguyên tử bị tách electron sẽ trở thành ion dương nằm lại các nút mạng lưới tinh thể, còn các electron sau khi bị tách sẽ di động (không định cư) trong toàn mạng lưới hợp thành khí electron. Đám khí electron này bao bọc các ion dương của kim loại tạo nên liên kết giữa chúng.

Liên kết hóa học không định cư như vậy gọi là liên kết kim loại. Liên kết kim loại, về hình thức, giống cả liên kết ion lẫn liên kết cộng hóa trị vì có tương tác giữa electron và ion, đồng thời có sự sử dụng chung các electron. Nhưng có sự khác nhau một cách cơ bản, thí dụ, liên kết kim loại không có tính chất định hướng, tính chất bão hòa hóa trị như liên kết cộng hóa trị...

Do có liên kết đặc biệt như vậy mà kim loại có tính dẫn điện, dẫn nhiệt rất tốt. Liên kết kim loại rất bền (độ cứng lớn, nhiệt độ nóng chảy cao). Vì liên kết kim loại không có tính định hướng nên kim loại có tính dẻo, có khả năng bị biến dạng khi bị tác động cơ học.

Tính chất không định cư của electron còn thấy trong các hợp chất hữu cơ khác nhau có liên kết π luân hợp (nhưng mức độ không bằng như trong kim loại).

Vì vậy, các hợp chất đó có nhiều tính chất tương tự như của kim loại: tính dẫn điện, dẫn nhiệt cao,...

Gần đây, người ta đã tìm ra các phương pháp tạo được các loại cao phân tử tổng hợp có các tính chất điện và từ đặc biệt dựa trên cơ sở thuyết liên kết hóa học không định cư.

3.1.7. Liên kết giữa các phân tử

Liên kết ion và liên kết cộng hóa trị là các liên kết giữa các nguyên tử ở trong một phân tử. Đó là các loại liên kết mạnh (năng lượng liên kết cỡ hàng trăm kcal/mol).

Giữa các phân tử cũng tồn một loại liên kết yếu gọi là liên kết giữa các phân tử (năng lượng liên kết cỡ hàng đơn vị đến hàng chục kcal/mol).

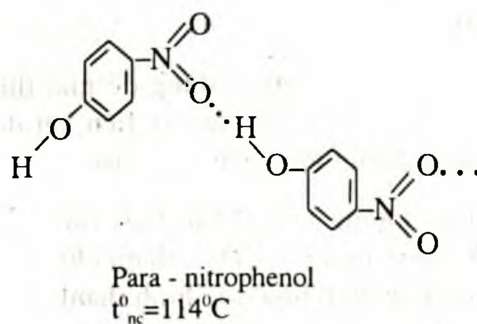
Liên kết giữa các phân tử gồm có liên kết hydro và liên kết Van der Waals.

3.1.7.1 Liên kết hydro

Trong các phân tử có chứa các liên kết O-H, N-H, F-H, tuy H đã bão hòa hóa trị nhưng vẫn có khả năng hình thành liên kết với một số nguyên tử có độ âm điện mạnh (O, N, F) của các phân tử khác gọi là liên kết hydro. Liên kết hydro được biểu diễn bằng ba dấu chấm (...).

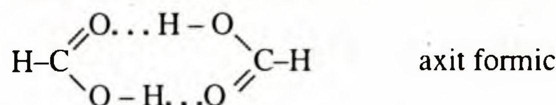
Liên kết hydro có thể dẫn đến sự liên hợp các phân tử:



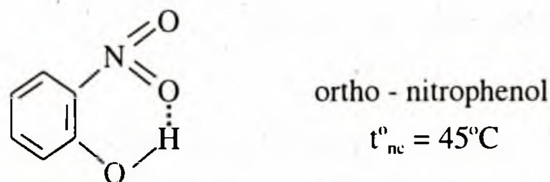


Para - nitrophenol
$t^0_{nc}=114^0C$

Trong một số trường hợp, liên kết hydro dẫn đến sự khép kín vòng:



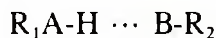
Liên kết hydro cũng có thể hình thành trong phạm vi của một phân tử.



$t^0_{nc} = 45^0C$

Sự hình thành liên kết hydro có thể giải thích như sau:

Giả sử có hai phân tử R_1A-H, B-R_2, trong đó A và B là các nguyên tử có độ âm điện lớn. Hai phân tử đó tương tác với nhau tạo thành liên kết hydro giữa H và B:



$$R_1A\text{-}H \cdots B\text{-}R_2$$

Trong liên kết A-H, vì $\chi_A > \chi_H$ nên đám mây electron của cặp electron hóa trị sẽ chuyển dịch sang A do đó giải phóng một phần orbital 1s của nguyên tử hydro-liên kết bị phân cực $A^{-\sigma}–H^{+\sigma}$. Orbital 1s là của H bây giờ có thể tiếp nhận một phần đám mây electron của nguyên tử B để trung hòa điện tích dương $+\sigma$ của H và do đó tạo thành liên kết hydro giữa H và B.

Vậy liên kết hydro có bản chất tương tác tĩnh điện mang một phần tính chất của liên kết cho nhận (không cho nhận hoàn toàn electron mà chỉ dịch chuyển một phần điện tích đám mây của electron).

Sự tạo thành liên kết hydro ảnh hưởng nhiều đến tính chất của các chất.

Thí dụ: Nếu các phân tử của chất lỏng mà liên hợp với nhau bằng liên kết hydro thì áp suất hơi bão hòa của nó bị giảm mạnh, còn độ nhớt, hằng số điện môi của nó cũng tăng lên và độ bền liên kết A-H và B-R_2 cũng bị thay đổi ...

Liên kết hydro thường gặp trong các chất lỏng, trong tinh thể, trong các hợp chất cao phân tử.

3.1.7.2. Liên kết Van der Waals

Liên kết ion, liên kết cộng hóa trị chỉ được dùng để giải thích cấu tạo bên trong một phân tử. Lực tương tác giữa các nguyên tử trong các liên kết đó là lực hóa trị mang tính chất bão hòa và có hiệu ứng năng lượng lớn (liên kết bền).

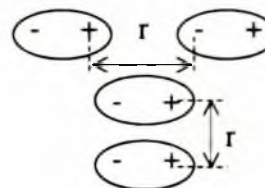
Nhiều trường hợp lực hóa trị không giải thích được tại sao có sự tương tác giữa các phân tử hoàn toàn trung hòa về điện như N_2, CH_4... thậm chí cả giữa các nguyên tử khí trơ. Các quá trình dãn nở, ngưng tụ, hấp phụ, hòa tan, hình thành các tinh thể phân tử,... xảy ra được là nhờ có lực tương tác giữa các phân tử và được gọi là lực Van der Waals.

Đối với các chất khí, chất lỏng, lực Van der Waals biểu hiện qua áp suất nội $\frac{a^2}{v^2}$ trong phương trình Van der Waals mà ta đã biết:

$$\left(P + \frac{a^2}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad 3(16)$$

Lực Van der Waals có ba nguồn gốc sau đây:

- *Lực định hướng*



Lực định hướng sinh ra giữa các phân tử có mômen lưỡng cực vĩnh cửu μ. Lực này làm cho các phân tử định hướng tương hỗ với nhau:

Năng lượng tương tác định hướng được xác định theo công thức:

$$U_{dh} = -\frac{2\mu^4}{3r^6kT} \qquad 3(17)$$

T là nhiệt độ tuyệt đối, r là khoảng các giữa các phân tử, k là hằng số Boltzmann.

Từ biểu thức 3(17) ta thấy tương tác định hướng tăng lên khi phân tử có μ lớn (phân cực mạnh) và giảm đi khi nhiệt độ T càng cao và r càng lớn.

- *Lực cảm ứng*

Giả sử phân tử A phân cực (+ -) có mômen lưỡng cực không đổi là μ; phân tử B không phân cực (±), có độ phân cực là α. Khi chúng gần nhau, do tác động cảm ứng của phân tử A mà phân tử B bị phân cực với sự xuất hiện mômen lưỡng cực cảm ứng (phân cực hóa cảm ứng).

Năng lượng tương tác cảm ứng được xác định theo công thức:

$$U_c = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad 3(18)$$

- *Lực khuếch tán*

Lực này xuất hiện trong trường hợp hai phân tử đều không phân cực (μ = 0). Do các electron có thể chuyển động lệch khỏi vị trí cân bằng làm cho sự phân bố điện tích trong

các phân tử mất tính chất đối xứng và do đó là xuất hiện các trọng tâm điện tích dương và âm, nghĩa là làm xuất hiện các mômen lưỡng cực tức thời. Giữa chúng có tương tác với nhau với năng lượng:

$$U_{kt} = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} \qquad 3(19)$$

I là thế ion hóa của nguyên tử hay phân tử.

Qua sự phân tích trên ta thấy cả ba lực định hướng, cảm ứng và khuếch tán đều có cùng một bản chất là tương tác tĩnh điện hợp thành lực Van der Waals với năng lượng hút:

$$U_h = U_{dh} + U_c + U_{kt} = -\frac{2\mu^4}{3r^6kT} - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} - \frac{3I\alpha^2}{4r^6}$$

Đặt $$n = -\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}\alpha^2 I$$

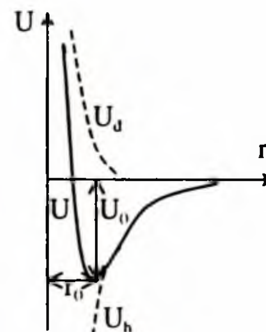
ta có: $$U_h = -\frac{n}{r^6} \qquad 3(20)$$

Ở khoảng cách nhỏ, giữa các phân tử còn có lực đẩy của các vỏ electron và cách hạt nhân với thế năng đẩy xác định theo công thức:

$$U_d = \frac{m}{r^{12}} \qquad 3(21)$$

Vậy năng lượng tương tác toàn phần giữa các phân tử sẽ là:

$$U = U_h + U_d = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}} \qquad 3(22)$$



Hình 3.7. *Sự phụ thuộc U vào r.*

Sự phụ thuộc của U_h, U_d và U vào r (hình 3.7) cũng tương tự như trong trường hợp tương tác giữa các ion trong một phân tử (hình 3.4), nhưng về mặt định lượng sẽ khác nhau, cụ thể là: vì tương tác giữa các phân tử là tương tác yếu nên năng lượng của nó ~1kcal/mol và khoảng cách cân bằng giữa chúng $r_0 \approx 3 \div 5\,\mathring{A}$. Trong khi đó, năng lượng của liên kết hydro vào khoảng 4-8 kcal/mol, $r_0 \sim 2\,\mathring{A}$, còn đối với liên kết hóa trị (liên kết ion và liên kết cộng hóa trị) thì năng lượng liên kết khoảng hàng trăm kcal/mol và độ dài liên kết ngắn hơn (~1 $\mathring{A}$).

3.2. ĐẠI CƯƠNG VỀ SỰ KHẢO SÁT LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ TRÊN CƠ SỞ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Liên kết cộng hóa trị phức tạp hơn nhiều so với liên kết ion. Bản chất của liên kết cộng hóa trị và những đặc điểm của nó như tính số nguyên, tính bão hòa và tính định lượng chỉ có thể được giải thích bằng cơ học lượng tử.

Hóa học được xây dựng trên cơ sở cơ học lượng tử gọi là hóa học lượng tử. Việc nghiên cứu hóa học lượng tử một cách nghiêm ngặt chỉ mới được thực hiện đối với những phân tử đơn giản (H_2^+, H_2), còn đối với các phân tử phức tạp thường chỉ thu được các kết quả gần đúng, nặng về mặt định tính.

Hai phương pháp hóa học lượng tử được dùng để khảo sát liên kết cộng hóa trị là phương pháp liên kết hóa trị, viết tắt là phương pháp VB (Valence Bond) và phương pháp orbital phân tử, viết tắt là phương pháp MO (Molecular Orbital).

Mục đích cuối cùng của cả hai phương pháp VB và MO là xác định các giá trị năng lượng và các hàm sóng tương ứng của phân tử từ các hàm sóng một electron nguyên tử bằng cách giải phương trình Schrödinger cho hệ phân tử. Các kết quả tìm được cho phép làm sáng tỏ nhiều vấn đề phức tạp, cấp thiết về: bản chất của liên kết cộng hóa trị, cấu tạo, các tính chất vật lý, hóa lý, khả năng phản ứng,... của phân tử. Vì vậy, hai phương pháp này là cơ sở cho sự hình thành và phát triển hai thuyết cơ bản, hiện đại về liên kết cộng hóa trị tương ứng: thuyết liên kết hóa trị và thuyết orbital phân tử.

3.2.1. Những hạn chế của các thuyết kinh điển về liên kết hóa học và cấu tạo phân tử

Như đã biết, ra đời và phát triển từ năm 1916 đến 1926, nghĩa là sau khi có mô hình nguyên tử Bohr và trước khi có cơ học lượng tử (CHLT), các thuyết kinh điển phi cơ học lượng tử như Lewis, Kossel,...đã đưa ra sự phân loại các liên kết hóa học mà hiện nay vẫn còn được sử dụng để xây dựng mô hình gần đúng khảo sát các chất và cho phép xác định công thức cấu tạo của nhiều hợp chất đơn giản và từ đó người ta có thể giải thích định tính một số tính chất của phân tử.

Thí dụ: Trong một phân tử, khi hình thành liên kết, các nguyên tử của các nguyên tố này có khuynh hướng liên kết với các nguyên tử của các nguyên tố kia sao cho cấu trúc electron của chúng đạt tới cấu trúc bền vững của khí trơ với 8 electron ngoài cùng - quy tắc bát tử (octet). Đó là các trường hợp Na^+F^-, Cl_2, ...

Để đạt được cấu trúc nói trên, có thể có hai cách:

- Electron chuyển từ nguyên tử này sang nguyên tử khác.
- Góp chung electron giữa các nguyên tử tham gia liên kết.

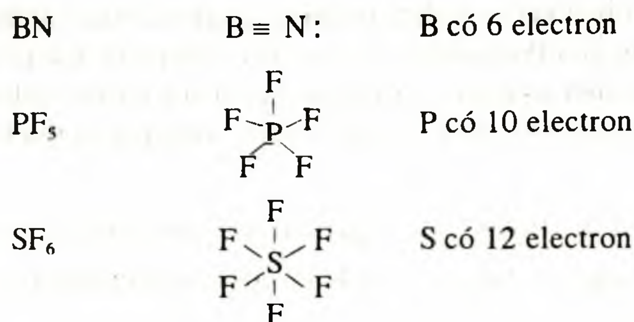
Như vậy, hai cách đó sẽ dẫn đến sự tạo thành hai loại liên kết cơ bản tương ứng: liên kết ion và liên kết cộng hóa trị.

Tuy nhiên, vì thiếu một cơ sở lý thuyết vững chắc về hệ các hạt vi mô nên các thuyết kinh điển không phản ánh được cấu trúc thực tế của phân tử và tồn tại nhiều hạn chế:

- Trong nhiều trường hợp, quy tắc bát tử không được nghiệm đúng.

Thí dụ:





- Đối với phân tử (chủ yếu là liên kết cộng hóa trị), khái niệm liên kết kinh điển luôn gắn liền với sự nối kết hay sự tương tác riêng biệt chỉ giữa hai nguyên tử xác định trong phân tử -liên kết định cư. Với quan niệm này, hóa học kinh điển gặp nhiều khó khăn trong việc viết công thức cấu tạo phân tử của nhiều hợp chất khác nhau, đặc biệt là đối với các hợp chất có liên kết π luân hợp (không định cư): benzen, naphtalen, olefin,...

- Đối với phân tử điboran B_2H_6 được tạo thành do đime hóa:

$$BH_3 + BH_3 \rightarrow B_2H_6$$

thì thuyết kinh điển cũng không giải thích được vì nguyên tử B $1s^22s^22p^1$ chỉ có 3 electron hóa trị đã dùng hết khi tạo BH_3, nghĩa là B_2H_6 là hợp chất "thiếu electron". Đặc biệt ion của các kim loại chuyển tiếp: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, Cu^{2+}, ...thường không đạt được cấu trúc 8 electron ở lớp ngoài cùng.

- Ngược lại, trong phân tử XeF_2 , mỗi liên kết Xe-F lại được tạo thành bởi ba electron - hợp chất "thừa electron".

- Đối với liên kết ion, thuyết kinh điển chỉ mới giải thích được nguồn gốc của lực hút: Do tương tác điện giữa các ion có điện tích trái dấu. Trong khi đó sự tồn tại những khoảng cách không đổi giữa các ion đó chứng tỏ có sự cân bằng giữa lực hút và lực đẩy. Nguồn gốc của lực đẩy chỉ có thể được giải thích trên cơ sở mô hình của CHLT về nguyên tử bằng sự tương tác giữa các lớp điện tử bão hòa.

- Về liên kết kim loại, thuyết kinh điển cũng gặp khó khăn trong việc giải thích nhiều tính chất của kim loại. Vì vậy, lý thuyết về liên kết kim loại cũng phải được xây dựng trên cơ sở CHLT (lý thuyết vùng năng lượng).

- Thuyết kinh điển giải thích tương tác giữa các phân tử bằng lực hút giữa các phân tử có cực, nhưng lại bất lực trong việc giải thích tương tác giữa các phân tử không phân cực, đặc biệt là giữa các nguyên tử khí trơ. Muốn giải thích được tương tác này, người ta phải xét đến hiệu ứng khuếch tán, bắt nguồn từ lý thuyết CHLT.

- Thuyết kinh điển phân biệt bốn loại liên kết: ion, cộng hóa trị, kim loại và giữa các phân tử, nhưng thực ra đó chỉ là những mô hình giới hạn của các tương tác hóa học trong phân tử và trong tinh thể. Trên thực tế, liên kết hóa học trong hầu hết các chất đều là sự tổ hợp, hoặc là các dạng trung gian của các mô hình giới hạn.

- Theo thuyết kinh điển thì liên kết cộng hóa trị được tạo thành bằng những cặp electron dùng chung, nhưng lại không giải thích được các vấn đề cơ bản của liên kết như: bản chất của lực liên kết cộng hóa trị, tính số nguyên, tính bão hòa hóa trị, tính định hướng của hóa trị và hóa trị của nhiều nguyên tố hóa học và do đó cũng không giải thích được các tính chất cơ bản của phân tử.

- Thuyết kinh điển cũng bất lực trong việc lý giải tại sao trên thực tế có những phân tử mà liên kết được tạo thành bằng một hoặc một số lẻ electron, thí dụ như H_2^+, He_2^+,...

3. 2. 2. Khảo sát liên kết hóa học và cấu tạo phân tử trên cơ sở CHLT

Những hạn chế của thuyết kinh điển (phi CHLT) nói trên là những minh chứng bổ sung, làm sáng tỏ điều khẳng định ở chương 1 về sự bất lực của cơ học kinh điển (CHKĐ) và sự tất yếu phải ra đời một cơ học mới - CHLT làm cơ sở cho việc xây dựng lý thuyết về các hệ hạt vi mô nói chung, trong đó có các hệ phân tử là đối tượng khảo sát của chương3 này.

Về nguyên tắc, việc giải phương trình Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad 3(23)$$

phương trình cơ bản của CHLT cho hệ phân tử cho phép xác định những hàm sóng ψ mô tả các trạng thái của phân tử và các giá trị năng lượng tương ứng và từ đó có thể thu được các thông tin cần biết về phân tử. Tuy nhiên, vì phân tử là hệ phức tạp gồm nhiều hạt nhân nguyên tử và nhiều electron nên việc giải chính xác phương trình Schrödinger là không thể thực hiện được mà chỉ có thể giải bằng các phương pháp gần đúng trên cơ sở những mô hình đã được đơn giản hóa:

- ***Gần đúng Born- Oppenheimer (1927):*** Đối với phân tử, vì khối lượng hạt nhân lớn hơn rất nhiều so với khối lượng của electron nên có thể khảo sát chuyển động của hạt nhân và electron một cách độc lập, riêng rẽ. Với gần đúng này ta có thể xét riêng chuyển động của các electron trong trường lực của các hạt nhân đứng im và cách nhau một khoảng cách cân bằng xác định R. Khi đó, năng lượng E của toán tử $\hat{H}$ tương ứng không chỉ phụ thuộc vào tọa độ của các electron mà còn phụ thuộc vào vị trí của các hạt nhân.

- ***Các phép tính gần đúng toán học:*** Mặc dù với các mô hình về phân tử (cũng như về nguyên tử) đã được đơn giản hóa, sự xác định hàm sóng electron cũng như các mức năng lượng tương ứng vẫn còn gặp những khó khăn về mặt toán học. Trong những trường hợp này người ta phải sử dụng các phép tính toán học: phép tính nhiễu loạn và phép tính biến phân tương ứng ở các mục 3.3 và 3.4 đặc biệt là phép tính biến phân tuyến tính cần áp dụng trong phương pháp MO, xác định các orbital phân tử.

- Phép nhiễu loạn:

Giả thiết phương trình:

$$\hat{H}^o \psi_n^o = E_n^o \psi_n^o \qquad 3(24)$$

giải được chính xác. Các nghiệm ψ_n^o và các trị riêng E_n^o đã biết.

Từ một bài toán cụ thể, toán tử Hamilton có dạng $\hat{H} = \hat{H}^o + \hat{H}'$, trong đó $\hat{H}' << \hat{H}^o$, $\hat{H}'$ được gọi là toán tử nhiễu loạn (thường là số hạng phụ của thế năng tương tác). Vì có thêm yếu tố $\hat{H}'$ nên phương trình Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \text{ hay } (\hat{H}^o + \hat{H}').\psi_n = E_n\psi_n \qquad 3(25)$$

không giải được chính xác.

Ta xét cách xác định ψ_n, E_n bằng phép tính nhiễu loạn với giả thiết là các trị riêng E_n là các giá trị gián đoạn không suy biến, các toán tử $\hat{H}^o$, $\hat{H}'$ đều là toán tử tuyến tính tự liên hợp.

Vì $\hat{H}' << \hat{H}^o$ nên có thể viết:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n' + \psi_n'' + \ldots \qquad 3(26)$$

$$E_n = E_n^o + E_n' + E_n'' + \ldots \qquad 3(27)$$

trong đó: E_n', ψ_n' là những hiệu chỉnh nhỏ cấp 1;

E_n'', ψ_n'' là những hiệu chỉnh nhỏ cấp 2.

Nếu chỉ xét phép tính gần đúng cấp 1 thì:

$$\psi_n = \psi_n^o + \psi_n'; \quad E_n = E_o^n + E_n' \qquad 3(28)$$

Thay 3(27) vào 3(24) ta có:

$$(\hat{H}^o + \hat{H}')(\psi_n^o + \psi_n') = (E_n^o + E_n')(\psi_n^o + \psi_n') \qquad 3(29)$$

Giải phương trình Schrödinger cho hệ phân tử H_2 bằng phương pháp nhiễu loạn trong gần đúng cấp 1 sẽ được trình bày ở mục 3.3.

- *Phép biến phân*

Đem nhân trái 2 vế của phương trình Schrödinger 3(23) $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ với hàm sóng Ψ mô tả trạng thái của hệ phân tử rồi lấy tích phân trong toàn bộ khối không gian ta sẽ suy ra được:

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} \qquad 3(30)$$

Như đã biết, trạng thái cơ bản của hệ là trạng thái có năng lượng thấp nhất. Vì vậy, hàm sóng ψ mô tả trạng thái cơ bản của hệ là hàm sóng mà khi thay vào phương trình 3(30) thì năng lượng E sẽ có giá trị cực tiểu.

- Theo thuyết kinh điển thì liên kết cộng hóa trị được tạo thành bằng những cặp electron dùng chung, nhưng lại không giải thích được các vấn đề cơ bản của liên kết như: bản chất của lực liên kết cộng hóa trị, tính số nguyên, tính bão hòa hóa trị, tính định hướng của hóa trị và hóa trị của nhiều nguyên tố hóa học và do đó cũng không giải thích được các tính chất cơ bản của phân tử.

- Thuyết kinh điển cũng bất lực trong việc lý giải tại sao trên thực tế có những phân tử mà liên kết được tạo thành bằng một hoặc một số lẻ electron, thí dụ như H_2^+, He_2^+,...

3. 2. 2. Khảo sát liên kết hóa học và cấu tạo phân tử trên cơ sở CHLT

Những hạn chế của thuyết kinh điển (phi CHLT) nói trên là những minh chứng bổ sung, làm sáng tỏ điều khẳng định ở chương 1 về sự bất lực của cơ học kinh điển (CHKĐ) và sự tất yếu phải ra đời một cơ học mới - CHLT làm cơ sở cho việc xây dựng lý thuyết về các hệ hạt vi mô nói chung, trong đó có các hệ phân tử là đối tượng khảo sát của chương3 này.

Về nguyên tắc, việc giải phương trình Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad 3(23)$$

phương trình cơ bản của CHLT cho hệ phân tử cho phép xác định những hàm sóng ψ mô tả các trạng thái của phân tử và các giá trị năng lượng tương ứng và từ đó có thể thu được các thông tin cần biết về phân tử. Tuy nhiên, vì phân tử là hệ phức tạp gồm nhiều hạt nhân nguyên tử và nhiều electron nên việc giải chính xác phương trình Schrödinger là không thể thực hiện được mà chỉ có thể giải bằng các phương pháp gần đúng trên cơ sở những mô hình đã được đơn giản hóa:

- ***Gần đúng Born- Oppenheimer (1927):*** Đối với phân tử, vì khối lượng hạt nhân lớn hơn rất nhiều so với khối lượng của electron nên có thể khảo sát chuyển động của hạt nhân và electron một cách độc lập, riêng rẽ. Với gần đúng này ta có thể xét riêng chuyển động của các electron trong trường lực của các hạt nhân đứng im và cách nhau một khoảng cách cân bằng xác định R. Khi đó, năng lượng E của toán tử $\hat{H}$ tương ứng không chỉ phụ thuộc vào tọa độ của các electron mà còn phụ thuộc vào vị trí của các hạt nhân.

- ***Các phép tính gần đúng toán học:*** Mặc dù với các mô hình về phân tử (cũng như về nguyên tử) đã được đơn giản hóa, sự xác định hàm sóng electron cũng như các mức năng lượng tương ứng vẫn còn gặp những khó khăn về mặt toán học. Trong những trường hợp này người ta phải sử dụng các phép tính toán học: phép tính nhiễu loạn và phép tính biến phân tương ứng ở các mục 3.3 và 3.4 đặc biệt là phép tính biến phân tuyến tính cần áp dụng trong phương pháp MO, xác định các orbital phân tử.

- Phép nhiễu loạn:

Giả thiết phương trình:

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \qquad 3(24)$$

giải được chính xác. Các nghiệm ψ_n^0 và các trị riêng E_n^0 đã biết.

Từ một bài toán cụ thể, toán tử Hamilton có dạng $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, trong đó $\hat{H}' << \hat{H}^0$, $\hat{H}'$ được gọi là toán tử nhiễu loạn (thường là số hạng phụ của thế năng tương tác). Vì có thêm yếu tố $\hat{H}'$ nên phương trình Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \text{ hay } (\hat{H}^0 + \hat{H}').\psi_n = E_n\psi_n \quad 3(25)$$

không giải được chính xác.

Ta xét cách xác định ψ_n, E_n bằng phép tính nhiễu loạn với giả thiết là các trị riêng E_n là các giá trị gián đoạn không suy biến, các toán tử $\hat{H}^0, \hat{H}'$ đều là toán tử tuyến tính tự liên hợp.

Vì $\hat{H}' << \hat{H}^0$ nên có thể viết:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n' + \psi_n'' + \ldots \quad 3(26)$$

$$E_n = E_n^0 + E_n' + E_n'' + \ldots \quad 3(27)$$

trong đó: E_n', ψ_n' là những hiệu chỉnh nhỏ cấp 1;

E_n'', ψ_n'' là những hiệu chỉnh nhỏ cấp 2.

Nếu chỉ xét phép tính gần đúng cấp 1 thì:

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n'; \ E_n = E_0^n + E_n' \quad 3(28)$$

Thay 3(27) vào 3(24) ta có:

$$(\hat{H}^0 + \hat{H}')(\psi_n^0 + \psi_n') = (E_n^0 + E_n')(\psi_n^0 + \psi_n') \quad 3(29)$$

Giải phương trình Schrödinger cho hệ phân tử H_2 bằng phương pháp nhiễu loạn trong gần đúng cấp 1 sẽ được trình bày ở mục 3.3.

- *Phép biến phân*

Đem nhân trái 2 vế của phương trình Schrödinger 3(23) $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ với hàm sóng Ψ mô tả trạng thái của hệ phân tử rồi lấy tích phân trong toàn bộ khối không gian ta sẽ suy ra được:

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} \quad 3(30)$$

Như đã biết, trạng thái cơ bản của hệ là trạng thái có năng lượng thấp nhất. Vì vậy, hàm sóng ψ mô tả trạng thái cơ bản của hệ là hàm sóng mà khi thay vào phương trình 3(30) thì năng lượng E sẽ có giá trị cực tiểu.

Nếu hàm sóng cần xác định là tổ hợp tuyến tính các hàm ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n đã biết (thí dụ các AO) nghĩa là:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots + C_n\psi_n \quad 3(31)$$

trong đó các hệ số tổ hợp C_1, C_2, ... C_n là các thông số biến phân.

Thay ψ ở 3(31) vào 3(30) ta được năng lượng là hàm của các thông số này:

$$E = E(C_1, C_2, \ldots C_n) \quad 3(32)$$

và điều kiện để năng lượng của hệ đạt giá trị cực tiểu:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0; \ \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0; \ \ldots; \ \frac{\partial E}{\partial C_n} = 0 \quad 3(33)$$

Giải hệ phương trình này ta sẽ được các giá trị C_1, C_2, ...C_n và từ đó xác định được ψ và E của hệ như sẽ được xét đến ở mục 3.4 của chương 3.

3.3. PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ

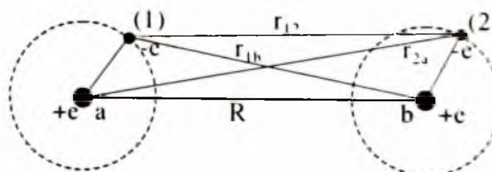
3.3.1. Giải phương trình Schrödinger cho phân tử hydro

3.3.1.1. Phương trình

Năm 1927, Heitler và London đã áp dụng phương pháp cơ học lượng tử gần đúng-phương pháp nhiễu loạn- vào trường hợp liên kết cộng hóa trị trong phân tử H_2.

Vì phân tử H_2 là một hệ đơn giản nhưng lại có liên kết cộng hóa trị điển hình nên sau khi khảo sát phân tử H_2 ta có thể hiểu được liên kết cộng hóa trị trong các loại phân tử khác.

Phân tử H_2 là hệ gồm hai proton a và b cách nhau một khoảng R, hai electron 1 và 2 cách nhau một khoảng là r_{12}. Khoảng cách giữa các hạt nhân và các electron tương ứng là: r_{1a}, r_{2b}, r_{1b}, r_{2a}. Điện tích của mỗi proton là +e, của mỗi electron là -e (hình 3.8). Khối lượng của proton lớn hơn nhiều so với khối lượng của electron nên ta chỉ xét đến chuyển động của các electron (gần đúng Born-Oppenheimer).



Hình 3.8. *Thế năng tương tác trong phân tử H_2 (các electron 1 và 2 chưa đổi chỗ).*

Hàm sóng mô tả chuyển động của cả hai electron đó ở trạng thái dừng phải thỏa mãn phương trình Schrödinger cho hệ nhiều hạt (cụ thể ở đây là hệ có hai hạt - hai electron):

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 3(34)$$

$$\left.\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) + U \\ \nabla_1^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \\ \nabla_2^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \end{aligned}\right\} \qquad 3(35)$$

U là thế năng của hệ gồm các tương tác tĩnh điện sau đây:

$$U'' = \begin{cases} u_{1a} = \dfrac{-e^2}{r_{1a}} & \text{là thế năng hút giữa electron 1 và proton a} \\ u_{2b} = \dfrac{-e^2}{r_{2b}} & \text{là thế năng hút giữa electron 2 và proton b} \end{cases}$$

$$U' = \begin{cases} u_{2a} = \dfrac{-e^2}{r_{2a}} & \text{là thế năng hút giữa electron 2 và proton a,} \\ u_{1b} = \dfrac{-e^2}{r_{1b}} & \text{là thế năng hút giữa electron 1 và proton b,} \\ u_{12} = \dfrac{e^2}{r_{12}} & \text{là thế năng đẩy giữa electron 1 và 2,} \\ u_{ab} = \dfrac{e^2}{R} & \text{là thế năng đẩy giữa hai hạt nhân a và b.} \end{cases}$$

Vậy:

$$U = U'' + U' = -e^2\left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right) \qquad 3(36)$$

trong đó: U'' là thế năng hút giữa electron và hạt nhân trong hai nguyên tử hydro;

U' là thế năng tương tác giữa hai nguyên tử hydro với nhau.

Sau khi thay các biểu thức 3(35) và 3(36) vào phương trình 3(34) ta được phương trình Schrödinger cho phân tử hydro:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) - e^2\left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right)\right]\psi = E\psi \qquad 3(37)$$

Vấn đề đặt ra là giải phương trình này để tìm hàm sóng ψ (hàm riêng) và năng lượng E (trị riêng) của toán tử $\hat{H}$ đối với phân tử H_2. Từ đó, rút ra các hệ quả làm cơ sở cho việc giải thích các đặc điểm của liên kết cộng hóa trị và cấu tạo phân tử của các chất.

3.3.1.2. Giải phương trình

- Gần đúng cấp không

Khi hai nguyên tử H ở cách xa nhau vô tận ($R = \infty$), electron 1 chuyển động trong trường hạt nhân a, electron 2 chuyển động trong trường hạt nhân b, nghĩa là hai nguyên tử H không tương tác với nhau (không liên kết).

Vậy trong gần đúng cấp 0, ta chỉ tính đến U_0 và bỏ qua U'. Bài toán cho hệ hai nguyên tử H chuyển động độc lập ta có thể giải chính xác vì bài toán cho từng nguyên tử ta đã giải trong chương 2. Do đó, kết quả của bài toán cho hệ hai nguyên tử H chuyển động độc lập trong gần đúng cấp 0 sẽ là:

Thế năng của hệ:

$$U^0 = u_{1a} + u_{2b} = -e^2\left(\frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{2b}}\right).$$

Năng lượng toàn phần của hệ ở trạng thái cơ bản (n=1):

$$E^0 = E_1 + E_2 = -\frac{4\pi^2 m_e e^4}{h^2}$$

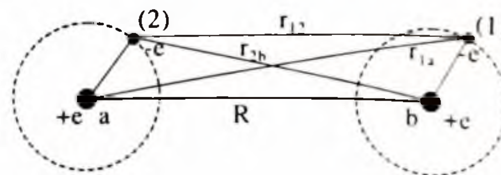
Hàm sóng một electron mô tả chuyển động ở trạng thái cơ bản của electron 1 trong trường hạt nhân a là $\psi_a(1)$ và của electron trong trường hạt nhân b là $\psi_b(2)$ (chính là các hàm ψ_{1s} đã ghi trong bảng 2.1).

Hàm sóng mô tả trạng thái hệ hai nguyên tử H độc lập phải thỏa mãn điều kiện là bình phương môđun của nó là mật độ xác suất tìm thấy đồng thời cả hai electron trong 2 trường hạt nhân. Đó là sự cố độc lập xảy ra đồng thời. Vì vậy, nếu gọi Ψ_1 là hàm sóng của hệ thì:

$$|\psi_1(1,2)|^2 = |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2$$

do vậy
$$\psi_1(1,2) = \psi_a(1).\psi_b(2) \qquad 3(38)$$

Bây giờ xét đến trạng thái 2 electron đổi chỗ cho nhau. Giả sử 2 nguyên tử H tiến lại gần nhau tạo thành phân tử H_2 và hai electron 1 và 2 đổi chỗ cho nhau (trao đổi). Sau đó, hai nguyên tử lại cách xa nhau ($R=\infty$): electron 1 sẽ chuyển động trong trường hạt nhân b còn electron 2 sẽ chuyển động trong trường hạt nhân a (hình 3.9).



Hình 3.9. *Thế năng tương tác trong phân tử H_2 (các electron 1 và 2 đổi chỗ)*

Xác suất tìm thấy đồng thời cả hai electron sau khi đổi chỗ sẽ là:

$$|\Psi_{II}(2,1)|^2 = |\Psi_a(2)|^2 |\Psi_b(1)|^2$$

$$\Psi_{II}(2,1) = \Psi_a(2).\Psi_b(1) \quad 3(39)$$

Theo nguyên lý chồng chất trạng thái: nếu hệ có thể ở các trạng thái ψ_I và ψ_{II} thì nó cũng có thể ở trạng thái được mô tả bởi hàm sóng là tổ hợp tuyến tính của ψ_I và ψ_{II}:

$$\psi = \psi(1,2) = C_1\psi_I(1,2) + C_2\psi_{II}(2,1) = C_1\psi_a(1).\ \psi_b(2) + C_2\psi_a(2).\ \psi_b(1) \quad 3(40)$$

$\psi = \psi(1,2)$ là hàm sóng mô tả chuyển động đồng thời của hai electron, C_1, C_2 là các hệ số được chọn sao cho khi thay vào phương trình Schrödinger ta sẽ được năng lượng toàn phần E của hệ có giá trị cực tiểu và âm tức là điều kiện để tạo thành liên kết hóa học. Từ điều kiện đó sẽ xác định được:

$$C_1 = \pm C_2.$$

Thay $C_1 = C_2 = N_s$ vào 3(40) sẽ được hàm sóng:

$$\Psi_s = N_s(\psi_I + \psi_{II}) = N_s[\psi_a(1)\ \psi_b(2) + \psi_a(2)\ \psi_b(1)] \quad 3(41)$$

Thay $C_1 = -C_2 = N_a$ vào 3(40) sẽ có hàm sóng:

$$\psi_a = N_a(\psi_I - \psi_{II}) = N_a[\psi_a(1)\ \psi_b(2) - \psi_a(2)\ \psi_b(1)] \quad 3(42)$$

ψ_s gọi là hàm sóng tọa độ không gian đối xứng vì nó không đổi dấu khi hai electron đổi chỗ cho nhau, tức là:

$$\psi_s(1,2) = \psi_s(2,1)$$

hay: $N_s[\psi_a(1)\ \psi_b(2) + \psi_a(2)\ \psi_b(1)] = N_s[\psi_a(2)\ \psi_b(1) + \psi_a(1)\ \psi_b(2)]$

(hai hàm sóng này trước và sau khi đổi chỗ hai electron gồm tổng các số hạng giống nhau, chỉ khác nhau về thứ tự, vì theo định luật giao hoán của phép cộng, hai hàm đó phải bằng nhau).

ψ_a gọi là hàm tọa độ không gian phản đối xứng vì hàm sẽ đổi dấu khi hai electron đổi chỗ cho nhau:

$$\psi_a(1,2) = -\psi_a(2,1)$$

Tóm lại bài toán cho phân tử H_2 trong gần đúng cấp 0 có dạng:

$$\hat{H}^o E = E^o\psi$$

$$\hat{H}^o = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + U^o$$

$$\psi \begin{cases} \psi_s = N_s(\psi_I + \psi_{II}) = N_s[\psi_a(1)\ \psi_b(2) + \psi_a(2)\ \psi_b(1)] \\ \psi_a = N_a(\psi_I - \psi_{II}) = N_a[\psi_a(2)\ \psi_b(1) - \psi_a(1)\ \psi_b(2)] \end{cases}$$

Nhân trái hai vế của phương trình Schrödinger trong gần đúng cấp 0 với ψ rồi lấy tích phân:

$$\int \psi \hat{H}^{o} \psi dv = E^{o} \int \psi^2 dv$$

Suy ra:

$$E^{o} = \frac{\int \psi \hat{H}^{o} \psi dv}{\int \psi^2 dv} \qquad 3(43)$$

- Gần đúng cấp 1

Trong gần đúng cấp 1, hàm sóng mô tả trạng thái của hệ vẫn là hàm sóng thu được trong gần đúng cấp 0 là 3(41) và 3(42), nhưng trong gần đúng cấp 1 có tính đến tương tác giữa hai nguyên tử H (U'). Tương tác này được xem là nhiễu loạn đối với bài toán cấp 0.

Việc tính thêm U' làm cho toán tử $\hat{H}^{o}$ bị thay đổi (bị nhiễu loạn) và do đó năng lượng toàn phần cũng bị thay đổi:

$$\hat{H}^{o} \rightarrow \hat{H}$$

$$E^{o} \rightarrow E$$

và phương trình Schrödinger gần đúng cấp 1:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) + U^{o} + U' \right]$$

$$\hat{H} = \hat{H}^{o} + H'$$

U' = $\hat{H}'$ chính là toán tử nhiễu loạn đối với $\hat{H}^{o}$.

Cũng nhân trái hai vế phương trình Schrödinger cho phân tử H_2 trong gần đúng cấp 1 với ψ rồi lấy tích phân và so sánh với 3(43) ta có:

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} = \frac{\int \psi (\hat{H}^{o} + \hat{H}')\psi dv}{\int \psi^2 dv} = \frac{\int \psi \hat{H}^{o} \psi dv}{\int \psi^2 dv} + \frac{\int \Psi \hat{H}' \psi dv}{\int \psi^2 dv}$$

$$= E^{o} + \frac{\int \psi \hat{H}' \psi dv}{\int \psi^2 dv}$$

Sự tính toán số hạng thứ 2 trong biểu thức E cho biết E có 2 giá trị ứng với 2 hàm sóng ψ_s và ψ_a.

Ứng với ψ_s có: $$E_s = E^o + \frac{K + A}{1 + S^2}$$

Ứng với ψ_a có: $$E_a = E^o + \frac{K - A}{1 - S^2}$$

Các số hạng: $$E_s - E^o = \frac{K + A}{1 + S^2} \qquad 3(44)$$

$$E_a - E^o = \frac{K - A}{1 - S^2} \qquad 3(45)$$

gọi các năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử H, trong đó tích phân:

$$K = e^2 \iint\left[-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right]\psi_a^2(1)\psi_b^2(1)dv \qquad 3(46)$$

biểu thị tương tác Coulomb giữa hai nguyên tử nên được gọi là tích phân Coulomb.

Tích phân:

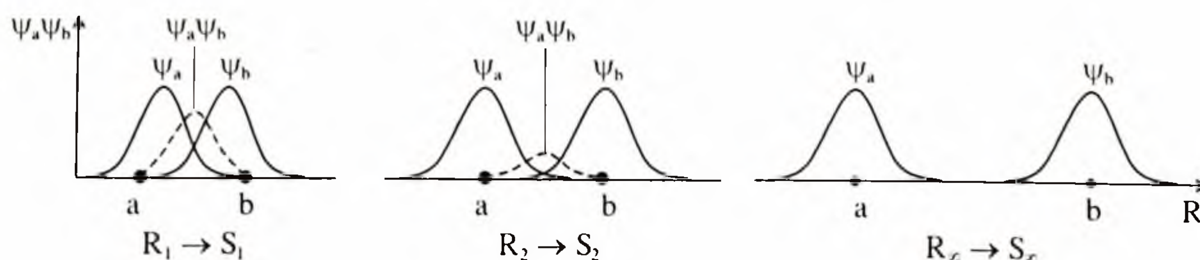
$$A = e^2 \iint\left[-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right]\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)dv \qquad 3(47)$$

biểu thị sự đổi chỗ của hai electron ($\psi_a(2)\psi_b(1)$) nên được gọi là tích phân trao đổi.

Còn tích phân:

$$S = \int\psi_a(1)\psi_b(1)dv = \int\psi_a(2)\psi_b(2)dv \qquad 3(48)$$

biểu thị sự xen phủ lẫn nhau giữa các đám mây electron ψ_a và ψ_b. Mức độ xen phủ (độ lớn của S) phụ thuộc vào khoảng cách R giữa hai hạt nhân và tỉ lệ với tích $\psi_a\psi_b$:



Hình 3.10. *Sự phụ thuộc S vào R.*

Từ hình 3.10 ta thấy:

$$R_1 < R_2 < R_3 < ... < R_\infty$$

$$S_1 > S_2 > S_3 > ... > S_\infty$$

Khi $R = R_\infty$ thì $\psi_a\psi_b = 0$ và theo đó $S = 0$.

Nhưng khi $R = R_\infty$ cũng dẫn tới $r_{1b}, r_{2a}, r_{12} \to \infty$ hoặc $\frac{1}{r_{1b}}, \frac{1}{r_{2a}}, \frac{1}{r_{12}} \to 0$, và do đó, từ 3(46), 3(47) ta có $K, A \to 0$, nghĩa là $E = E^0$ (theo 3(44) và 3(45)). Vậy khi $R = R_\infty$, năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng của hai nguyên tử H độc lập.

Khi R = 0, hai hạt nhân a và b trùng nhau, nghĩa là $\psi_a = \psi_b$ và do đó

$$S = \int \psi_a \psi_b dv = \int \psi_a^2 dv = \int \psi_b^2 dv = 1$$ (điều kiện chuẩn của hàm sóng)

Khi $0 \leq R \leq \infty$ ta có:

$$1 \geq S \geq 0$$

$$1 \geq S^2 \geq 0$$

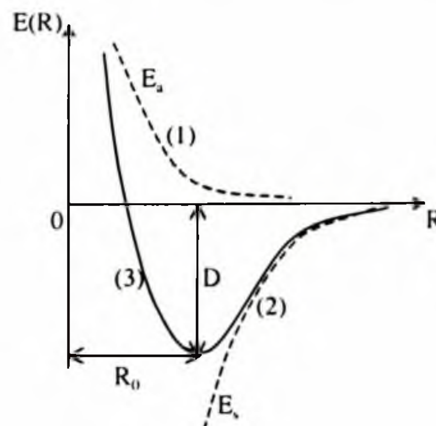
$$1 \pm S^2 \geq 0$$

Tính toán cho thấy:

$$A < 0, \quad K < 0, |K| < |A|$$

Do đó, $K + A < 0, \quad K - A > 0$

và $\frac{K+A}{1+S^2} < 0 \qquad \frac{K-A}{1-S^2} > 0$



Hình 3.11. *Sự phụ thuộc E vào R.*

Qua các phân tích trên ta thấy năng lượng của hệ: E và các năng lượng tương tác $\frac{K+A}{1+S^2}, \frac{K-A}{1-S^2}$ đều phụ thuộc vào khoản cách giữa các nguyên tử (R).

Hình 3.11 cho biết: trục hoành OR ứng với trường hợp hai nguyên tử H không tương tác với nhau (năng lượng tương tác bằng 0 và $E = E^0$).

Đường cong (1) ứng với trường hợp hai nguyên tử H đẩy nhau: $E_a > 0$, $\frac{K-A}{1-S^2} > 0$ và hàm sóng tọa độ không gian của hệ là hàm phản đối xứng ψ_a, nghĩa là hai nguyên tử H không thể liên kết với nhau để tạo thành phân tử H_2 (năng lượng của hệ: E_a lớn hơn năng lượng của hai nguyên tử H độc lập: E^0).

Đường cong (2) ứng với sự hút nhau giữa hai nguyên tử $E_s < 0$, $\frac{K+A}{1+S^2} < 0$ và tương ứng với hàm sóng tọa độ không gian là hàm đối xứng ψ_s.

Điểm cực tiểu trên đường cong tổng cộng (3) ứng với trạng thái hai nguyên tử hút nhau mạnh nhất (giải phóng năng lượng nhiều nhất) tạo thành liên kết tức là tạo thành phân tử H_2.

Theo định nghĩa : $-\varepsilon(R_o) = \left(\frac{K+A}{1+S^2}\right)_{R_o} < 0$ là năng lượng tạo thành liên kết giữa hai nguyên tử H để tạo thành phân tử và do đó năng lượng liên kết sẽ là:

$$\varepsilon(R_o) = \left|\frac{K+A}{1+S^2}\right|_{R_o} > 0$$

Kết quả tính toán cho biết:

$$D = \varepsilon(R_o) = \left|\frac{K+A}{1+S^2}\right|_{R_o} = |E_s(R_o) - E^o| = 74 \text{ kcal/mol}$$

(còn giá trị thực nghiệm đo được 103 kcal/mol)

Nguyên nhân khác nhau của các giá trị $E(R_o)$, R_o so với kết quả của chúng xác định bằng thực nghiệm có thể giải thích là vì phương pháp tính toán ở đây là phương pháp gần đúng cấp 1. Nếu giải bài toán ở các gần đúng cấp cao hơn thì kết quả thu được sẽ càng gần với thực nghiệm hơn.

3.3.2. Bản chất của liên kết cộng hóa trị

Để hiểu bản chất của liên kết cộng hóa trị, ta xét hàm sóng toàn phần của hệ hai electron trong phân tử H_2.

$$\Psi(1,2) = \psi(1,2)\,\chi(1,2)$$

đặc trưng cho sự phân bố electron theo tọa độ không gian qua $|\psi(1,2)|^2$ và sự định hướng spin của các electron qua hàm χ.

Cũng như hàm toạ độ không gian, hàm spin χ cũng có tính chất đối xứng, nghĩa là:

$$\chi_s(1,2) = \chi_s(2,1)$$

ứng với trường hợp 2 electron có spin song song kí hiệu là ↑↑. Nói cách khác, 2 electron có số lượng tử spin bằng nhau: $m_s = m_s' = \frac{1}{2}$. Mặt khác, hàm spin cũng có tính chất phản đối xứng:

$$\chi_a(1,2) = -\chi_a(2,1)$$

Ứng với trường hợp hai electron có spin phản song song, kí hiệu là ↑↓

Nghĩa là $m_s = \frac{1}{2}$ và $m_s' = -\frac{1}{2}$.

Vậy, thực chất của hàm spin χ chỉ là một kí hiệu để xác định sự định hướng spin của các electron trong hệ mà thôi.

Theo nguyên lý Pauli, hàm sóng toàn phần mô tả hệ 2 electron trong phân tử H_2 phải là hàm phản đối xứng : $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$. Vì hàm sóng toàn phần bằng tích của hai hàm ψ và

χ, ψ và χ có thể đối xứng hoặc phản đối xứng. Mặt khác cần chú ý rằng hai hàm đối xứng nhân với nhau sẽ cho một hàm đối xứng, còn một hàm đối xứng nhân với một hàm phản đối xứng sẽ cho một hàm phản đối xứng. Cho nên, muốn cho hàm toàn phần là phản đối xứng, ta chỉ có thể làm phép nhân tương ứng sau đây:

$$\Psi = \psi\chi$$

$\psi_s(1,2) = \psi_s(2,1)$	$\psi_a(1,2) = -\psi_a(2,1)$
$\chi_a(1,2) = -\chi_a(2,1)\ \uparrow\downarrow$	$\chi_s(1,2) = \chi_s(2,1)\ \uparrow\uparrow$
$\psi_s(1,2)\chi_a(1,2) = -\psi_s(2,1)\chi_a(2,1)$	$\psi_a(1,2)\chi_s(1,2) = -\psi_a(2,1)\chi_s(2,1)$
$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$	$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

Kết quả cho thấy, cả hai trường hợp đều thỏa mãn nguyên lý Pauli:

Trường hợp thứ nhất ứng với sự tạo thành liên kết (vì $\psi = \psi_s$) thì các electron phải có spin ngược chiều nhau $\uparrow\downarrow$ hoặc ở trạng thái cặp đôi.

Trường hợp thứ hai ứng với trường hợp hai nguyên tử H đẩy nhau - phản liên kết (vì $\psi = \psi_a$) thì các electron phải có sin cùng chiều $\uparrow\uparrow$.

Để thấy rõ hơn ta xét ψ_s^2 và ψ_a^2 : Bình phương hai vế của các biểu thức 3(41) và 3(42) sẽ được:

$$\psi_s^2 = N_s^2(\psi_I^2 + 2\psi_I\psi_{II} + \psi_{II}^2)$$

$$\psi_a^2 = N_a^2(\psi_I^2 - 2\psi_I\psi_{II} + \psi_{II}^2)$$

Theo ý nghĩa vật lý của hàm sóng, trong trường hợp liên kết (ψ_s), xác suất tìm thấy các electron trong vùng không gian giữa hai hạt nhân nguyên tử tăng lên một lượng bằng $2\psi_I\psi_{II}$ so với $\psi_I^2 + \psi_{II}^2$, tức là tăng điện tích của các đám mây electron làm cho hai hạt nhân bị hút lại với nhau tạo thành liên kết trong phân tử H_2 (hình 3.12a).

Còn trường hợp phản liên kết (ψ_a), mật độ xác suất tìm thấy các electron ở vùng giữa hai hạt giảm một lượng bằng $-2\psi_I\psi_{II}$ so với $\psi_I^2 + \psi_{II}^2$, tức là mật độ điện tích của các đám mây electron giảm đi, do đó hai hạt nhân đẩy nhau và vì vậy không tạo thành liên kết trong phân tử H_2 (hình 3.12b).



Hình 3.12. *Sự phân bố mật độ electron khi hai electron có:*
a. có spin phản song song; b. có spin song song.

Vậy, bản chất của liên kết cộng hóa trị là tương tác điện giữa các hạt mang điện tích (hạt nhân và electron).

3.3.3. Trạng thái hóa trị của các nguyên tố hóa học (Thuyết hóa trị spin)

Thuyết hóa trị spin nghiên cứu mối quan hệ giữa hóa trị của các nguyên tố và spin của electron. Thuyết hóa trị spin là hệ quả của bài toán cho phân tử H_2 vì nó được xây dựng trên cở sở kết quả giải phương trình Schrödinger cho phân tử H_2 kết hợp với nguyên lý Pauli.

Ta đã biết rằng, dấu hiệu để tạo thành liên kết hóa học là spin của các electron phải phản song song ↑↓ và dấu hiệu phản liên kết là spin cùng chiều ↑↑.

Thậy vậy, giả sử có một nguyên tử H thứ ba với spin định hướng bất kỳ tiến lại gần phân tử H_2. Trong phân tử H_2, spin của hai electron tham gia liên kết đã cặp đôi, cho nên, dù spin của electron trong nguyên tử H thứ ba định hướng theo chiều nào đi nữa thì cũng song song với spin của một trong hai electron của phân tử H_2, nghĩa là phân tử H_2 và nguyên tử H đẩy nhau. Như vậy, trong phân tử H_2, liên kết đã bão hòa.



Từ đó, có thể giải thích tạo sao chỉ tạo thành H_2 mà không thể tạo thành H_3, H_4, H_5,..

Như vậy là sự định hướng phản song song của spin giải thích tính bão hòa hóa trị của liên kết hóa học.

Tương tự, nguyên tử He không có electron tự do vì 2 electron đã cặp đôi (He [↑↓]) nên He không thể tham gia liên kết hóa học (khí trơ).

Tóm lại, có thể phát biểu nội dung của thuyết hóa trị spin như sau:

- Chỉ có các electron tự do (electron hóa trị) mới tham gia tạo liên kết hóa học. Ở trạng thái liên kết, spin của chúng phản song song (trạng thái bão hòa hóa trị).

- Khi các electron trong phân tử hay nguyên tử đã cặp đôi thì chúng không tham gia liên kết nữa.

- Số electron tự do trong nguyên tử một nguyên tố bằng số hóa trị của nguyên tố đó. Vì số electron tự do của một nguyên tử là số nguyên và có giới hạn nên hóa trị của các nguyên tố là những số nguyên không lớn.

- Trong một số trường hợp, hóa trị của một nguyên tố có thể thay đổi nhờ sự tăng số lượng electron tự do bằng cách kích thích (nhận năng lượng của phản ứng hóa học).

Dựa vào các nội dung đó, ta có thể giải thích hóa trị của các nguyên tố sau đây làm thí dụ (xem bảng 3.4)

Bảng 3.4. *Cấu trúc electron nguyên tử và hóa trị của một số nguyên tố*

Nguyên tố	Cấu trúc electron						Hóa trị (số electron tự do)	Hydrua
	1s	2s	2p			3s		
H	↑						1	H_2
He	↑↓						0	-
Li	↑↓	↑					1	LiH
Be	↑↓	↑↓					0(2)	BeH_2
B	↑↓	↑↓	↑				1(3)	BH_3, B_2H_6
C	↑↓	↑↓	↑	↑			2(4)	CH_4
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		3	NH_3
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		2	OH_2
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1	FH
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		0	-
Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	NaH

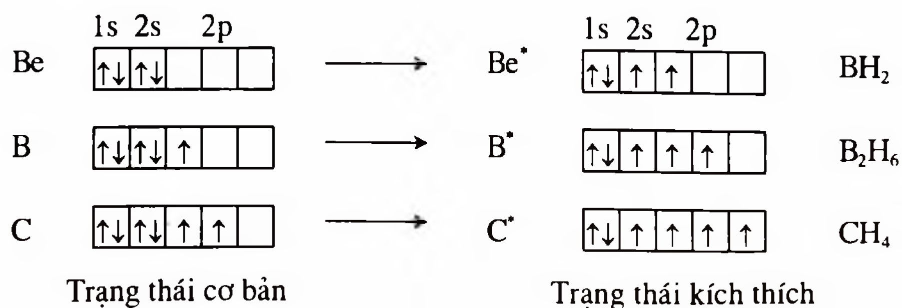
Các nguyên tử của các nguyên tố H, Li, F, Na có một electron tự do, do đó có hóa trị 1. Hóa trị của chúng biểu hiện trong các hợp chất H_2, LiH, FH, NaH.

N có 3 electron tự do nên có hóa trị 3 (trong NH_3).

O có thể kết hợp với hai nguyên tố H (trong H_2O) vì nó có 2 electron hóa trị.

He, Ne không có hóa trị tự do nên không thể tham gia liên kết hóa học (vì vậy được gọi là các khí trơ).

Đối với Be, B, C hóa trị thực của chúng (được ghi trong dấu ngoặc) lớn hơn số electron tự do tính theo cấu trúc electron nguyên tử của chúng ở trạng thái cơ bản. Điều đó có thể giải thích là khi tham gia tạo liên kết hóa học (trong các phản ứng hóa học) vỏ electron nguyên tử bị thay đổi (bị kích thích, các electron cặp đôi bị tách ra chuyển lên các trạng thái năng lượng cao hơn thành các electron tự do nhờ năng lượng của các phản ứng hóa học cung cấp cho .



Qua đó ta thấy cấu trúc của Be, B, C ở trạng thái kích thích phù hợp với hóa trị thực của các nguyên tố đó.

Một thí dụ khác: Xét liên kết bán cực trong phân tử CO. Cấu trúc electron của nguyên tử cácbon ở trạng thái kích thích và của nguyên tử oxy tương ứng sẽ là:



Nguyên tử O có 2 electron tự do nên có thể tạo liên kết đôi nhưng cũng có thể chuyển một electron 2p từ oxy sang nguyên tử cacbon để tạo thành C^- và O^+ có 3 electron tự do:



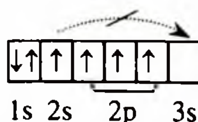
Những ion này có cấu trúc electron giống như của nguyên tử N. Do đó, khi chúng tương tác với nhau sẽ xuất hiện liên kết ba giống như trong phân tử N_2. Vì vậy mà tính chất của CO và N_2 rất gần nhau.

Thí dụ:

Tính chất	CO	N_2
Độ dài liên kết ($\mathring{A}$)	1,13	1,09
Năng lượng ion hoá (eV)	14,10	15,60
Năng lượng phân ly (kcal/mol)	256	255
Nhiệt độ nóng chảy (K)	66	63

Cần chú ý rằng sự kích thích electron không phải lúc nào cũng xảy ra được. Sự kích thích đó chỉ có thể xảy ra khi hiệu của hai mức năng lượng thí dụ $E_{2p} - E_{2s}$ không lớn, nghĩa là năng lượng cần tiêu tốn để chuyển electron từ trạng thái 2s lên trạng thái 2p có thể bù đắp được bằng năng lượng được giải phóng trong các phản ứng hóa học. Còn đối với những chuyển mức có kèm theo sự thay đổi số lượng tử chính (2s→ 3s,...) đòi hỏi năng lượng lớn hơn cả năng lượng sinh ra trong phản ứng hóa học thì không thể xảy ra được.

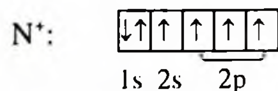
Thí dụ: thuyết hóa trị spin không giải thích được tạo sao N có hóa trị 5 vì muốn có hóa trị 5 thì một electron ở trạng thái 2s phải chuyển sang trạng thái 3s để có 5 electron tự do:



Nhưng như thế sẽ làm thay đổi số lượng tử chính (2→3) là trường hợp bị ngăn cấm.

Hóa trị 5 của N có thể giải thích bằng cách sau: N có hóa trị 5 trong $NH_4^+Cl^-$. Vì độ âm điện của Cl lớn hơn của N nên khi tương tác với N, Cl sẽ nhận electron của N để trở thành ion âm Cl^-, còn N sẽ trở thành ion dương:

N^+:



1s 2s 2p

với 4 electron tự do sẽ tham gia liên kết với 4 nguyên tử H tạo 4 liên kết cộng hóa trị trong NH_4^+. N^+ mang điện tích dương sẽ hút Cl^- mang điện tích âm tạo thành một liên kết ion. Kết quả tạo nên phân tử $NH_4^+Cl^-$ trong đó N có hóa trị 5.

Kết luận: Thuyết hóa trị spin đã giải thích được các tính chất bão hòa, tính số nguyên của liên kết cộng hóa trị và các trạng thái hóa trị của các nguyên tố hóa học. Một số trường hợp, thuyết hóa trị spin mâu thuẫn với thực nghiệm (không giải thích hóa trị của nguyên tố theo kiểu kích thích electron với sự thay đổi số lượng tử chính).

3.3.4. Thuyết hóa trị định hướng

Từ kết quả của bài toán cho phân tử H_2 ta thấy rằng các hàm sóng ψ_a, ψ_b tức là các orbital nguyên tử xen phủ nhau càng mạnh (tích $\psi_a\psi_b$ càng lớn) thì liên kết cộng hóa trị càng bền. Do đó, liên kết hóa học sẽ được tạo thành theo hướng nào mà xen phủ giữa các orbital nguyên tử đạt giá trị cực đại.

Các đám mây electron s có dạng đối xứng cầu nên độ lớn xen phủ giữa chúng với nhau chỉ phụ thuộc vào khoảng cách giữa các hạt nhân mà không phụ thuộc vào hướng.

Các đám mây electron p định hướng cực đại theo 3 hướng trùng với 3 trục tọa độ. Vì thế, sự xen phủ giữa các đám mây electron p với nhau hoặc giữa đám mây electron p với các đám mây electron khác dạng sẽ phụ thuộc cả vào khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử lẫn hướng tiến lại của các nguyên tử.

Để là sáng tỏ những điều nói trên, ta sẽ làm các phép so sánh các giá trị cực đại của các hàm sóng ψ_s, ψ_p và tích của chúng. Từ bảng hàm sóng ta thấy phần bán kính R(r) của các hàm sóng có cùng số lượng tử chính sẽ xấp xỉ như nhau, vì vậy có thể viết:

$$\psi_s = R(r)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\psi_{px} = R(r)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$$

$$\psi_{py} = R(r)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi$$

$$\psi_{pz} = R(r)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{3}\cos\theta$$

Đặt $\psi_s = R(r)\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = 1$

ta có: $\psi_s = 1$

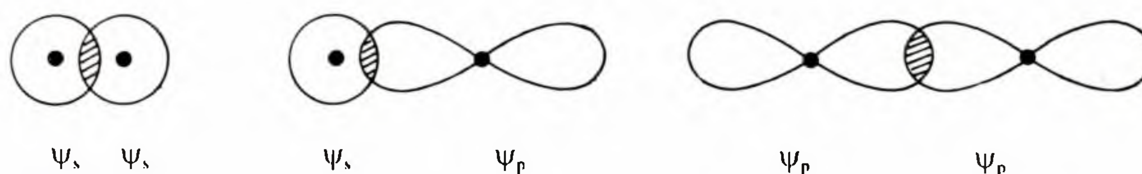
$\psi_{px} = \sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi \rightarrow \psi_{px\ max} = \sqrt{3}$ (khi $\theta = 90^o$; $\varphi = 0^o$)

$\psi_{py} = \sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi \rightarrow \psi_{py\ max} = \sqrt{3}$ (khi $\theta = 90^o$; $\varphi = 90^o$)

$\psi_{pz} = \sqrt{3}\cos\theta \rightarrow \psi_{pz\ max} = \sqrt{3}$ (khi $\theta = 0^o$)

Vì mức độ xen phủ được đánh giá bằng $\psi_{a.max}$, $\psi_{b.max}$ nên ta có các trường hợp sau đây:

$\psi_s.\ \psi_s = 1.1 = 1 < \quad \psi_s.\psi_p = 1.\sqrt{3} = \sqrt{3} < \psi_p\psi_p = \sqrt{3}.\sqrt{3} = 3$



ψ_s ψ_s ψ_s ψ_p ψ_p ψ_p

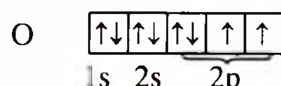
Như vậy, liên kết hóa học được tạo thành bởi các xen phủ đó sẽ có độ bền tăng theo thứ tự:

s- s < s - p < p - p.

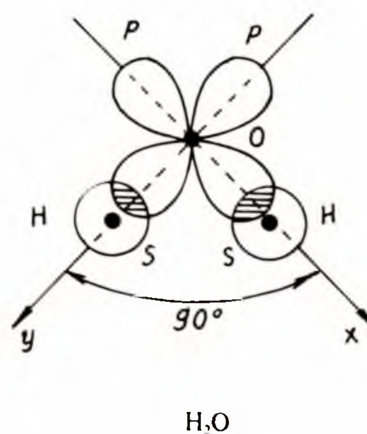
Dựa vào sự phân tích trên ta xét cấu tạo của một số phản ứng sau đây là ví dụ (giải thích tính định hướng hóa trị):

Phân tử H_2O:

Nguyên tử O có 2 electron hóa trị ở trạng thái 2p

O 

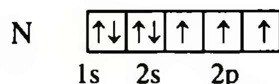
Hai orbital p đó có trục vuông góc với nhau (trùng với 2 trục tọa độ) phân tử H_2O được tạo thành khi hai orbital s của hai nguyên tử H xen phủ với hai orbital của nguyên tử O hướng theo hai trục của các đám mây p. Góc hóa trị giữa hai liên kết OH bằng 90^o (hình 3.13).



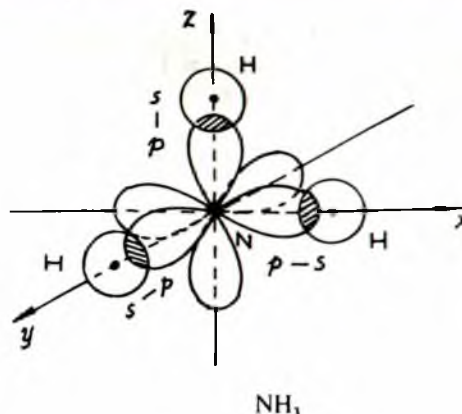
Hình 3.13. *Xen phủ s-p trong phân tử H_2O.*

Phân tử NH_3

Nguyên tử N có 3 electron tự do ở trạng thái 2p



Mỗi đám mây 2p sẽ xen phủ với một đám mây 1s của nguyên tử H để tạo thành một liên kết N-H. Có tất cả ba liên kết N-H dọc theo ba trục tọa độ, do đó góc hóa trị $\widehat{HNH}$ bằng 90° (hình 3.14).



Hình 3.14. *Xen phủ s-p trong phân tử NH_3.*

Thực nghiệm xác định được các góc hóa trị trong các phân tử H_2O và NH_3 không phải là góc 90° mà tương ứng là 105° và 107°.

Sự tăng góc hóa trị có thể giải thích bằng hai nguyên nhân:

- Các liên kết O-H và N-H là các liên kết cộng hóa trị phân cực: $O^{-\sigma}–H^{+\sigma}$; $N^{-\sigma}–H^{+\sigma}$. Các nguyên tử H mang điện tích dương đẩy nhau làm cho góc hóa trị tăng lên.

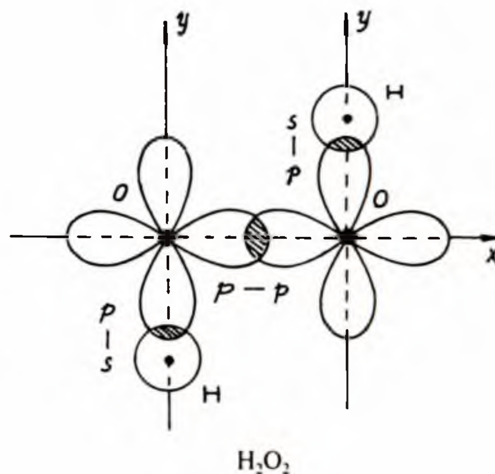
- Các electron đã tham gia liên kết trong hai liên kết OH (hoặc NH) có các spin định hướng cùng chiều làm xuất hiện lực đẩy giữa hai liên kết OH (hoặc NH), nghĩa là làm tăng góc hóa trị



Phân tử H_2O_2

Trong phân tử H_2O_2 có hai nguyên tử O, mỗi nguyên tử O có hai đám mây electron p tự do. Hai đám mây p thuộc hai nguyên tử O xen phủ nhau tạo liên kết p -p. Hai đám mây electron p còn lại của hai nguyên tử O sẽ tham gia tạo hai liên kết s - p với hai nguyên tử H (hình 3.15)

Qua các ví dụ trên ta thấy rằng sự định hướng của các liên kết hóa học sẽ xác định cấu trúc hình học của phân tử: phân tử thẳng (ví dụ H_2), phân tử có tất cả các nguyên tử nằm trong một mặt phẳng (H_2O, H_2O_2) và các phân tử có cấu trúc không gian ba chiều (NH_3)...

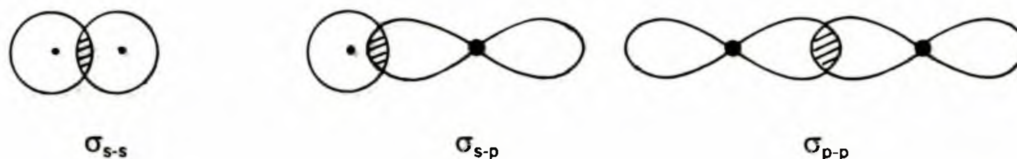


Hình 3.15.
Xen phủ s-p, p-p trong phân tử H_2O_2.

3.3.5. Liên kết xichma (σ) và liên kết pi (π)

- Liên kết σ

Ba dạng xen phủ s-s, s-p, p-p có một đặc điểm chung cho phép xếp chúng vào cùng một nhóm liên kết gọi là liên kết σ. Đặc điểm chung đó là tính chất đối xứng của các đám mây electron tham gia liên kết đối với trục liên kết (đường nối các hạt nhân nguyên tử). Các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có thể quay tự do quanh trục liên kết σ mà vị trí tương đối của các đám mây electron và theo đó năng lượng của liên kết σ không thay đổi (vì vùng xen phủ không thay đổi). Nói cách khác là liên kết σ không cản trở sự quay tự do của những nguyên tử tham gia liên kết. Tất cả các liên kết đơn đều là liên kết σ. Sự xen phủ cực đại của đám mây electron trong liên kết σ xảy ra dọc theo trục của liên kết (hình 3.16)

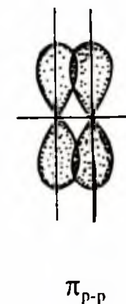


Hình 3.16. *Liên kết σ.*

- Liên kết π

Liên kết π gặp ở các hợp chất có liên kết đôi hay liên kết ba. Liên kết đôi gồm có một liên kết σ và một liên kết π. Liên kết ba gồm có một liên kết σ và hai liên kết π.

Đặc điểm của liên kết π là các đám mây electron p tạo ra liên kết π có các trục song song với nhau và cùng vuông góc với trục liên kết (trục liên kết σ) (hình 3.17). chỉ có ở vị trí đó sự xen phủ mới đạt giá trị cực đại.



Hình 3.17. *Liên kết π.*

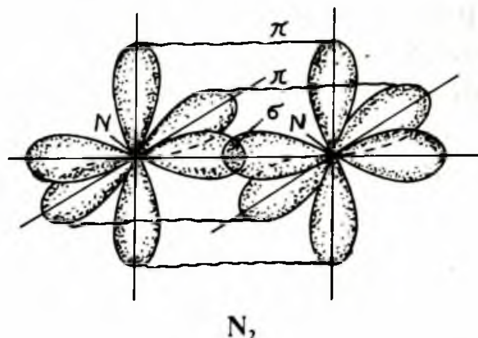
So với liên kết σ thì liên kết π yếu hơn nhiều vì các đám mây p tham gia liên kết π xen phủ nhau rất ít.

Khi quay quanh trục liên kết σ, các đám mây p tham gia liên kết π không còn ở vị trí song song với nhau nữa. Vì vậy mà mức độ xen phủ giữa chúng giảm đi và năng lượng tương tác đẩy tăng lên. Nhưng đồng thời với việc xuất hiện lực đó, cũng xuất hiện lực có xu hướng đưa các đám mây p về vị trí song song với nhau sao cho năng lượng tương tác của hệ có giá trị cực tiểu (xen phủ cực đại). Như vậy là liên kết π cản trở sự quay tự do của các nguyên tử tham gia liên kết quanh trục liên kết σ.

Thí dụ: ***Xét phân tử** N_2.*

Trong phân tử N_2 có liên kết ba $N \equiv N$. Liên kết thứ nhất do dạng xen phủ p-p tạo thành. Hướng xen phủ cực đại là đường nối liền hai hạt nhân nguyên tử N. Đó là liên kết σ.

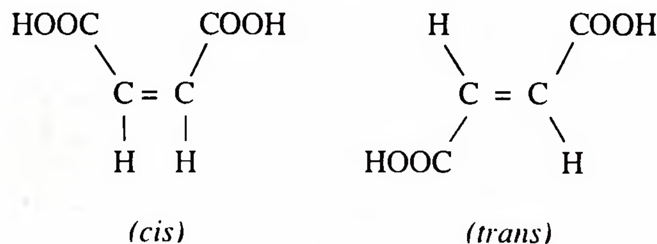
Hai nguyên tử N còn lại bốn đám mây electron p. Các đám mây đó từng cặp một xen phủ với nhau tạo thành liên kết π. Như vậy, trong phân tử N_2 có một liên kết σ và hai liên kết π. (hình 3.18).



Hình 3.18. *Xen phủ các đám mây electron trong phân tử N_2.*

Các phân tử có liên kết đôi hay liên kết ba khi được cung cấp năng lượng (thí dụ như đun nóng...) thì các liên kết π có thể bị phá vỡ và do đó các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có thể quay 180° quanh trục liên kết σ và sau đó các liên kết π lại được tạo thành. Kết quả là xảy ra sự biến đổi đồng phân *cis* sang đồng phân *trans*.

Thí dụ: Axit maleic khi tăng nhiệt độ, đồng phân *cis* sẽ chuyển thành đồng phân *trans*:



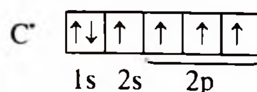
3.3.6. Lai hóa các orbital nguyên tử

Như ở trên đã xét, sự xen phủ cực đại giữa các orbital nguyên tử đã cho ta đoán nhận đúng đắn về cấu tạo hình học của các phân tử đơn giản.

Đối với nhiều trường hợp, ta cần phải mở rộng hơn về quan niệm xen phủ thì mới giải thích được cấu tạo thực của phân tử và mới phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm. Vì vậy, ta cần xét đến khái niệm về lai hóa.

3.3.6.1. Lai hóa sp^3

Cấu trúc electron của nguyên tử cacbon ở trạng thái kích thích ở dạng

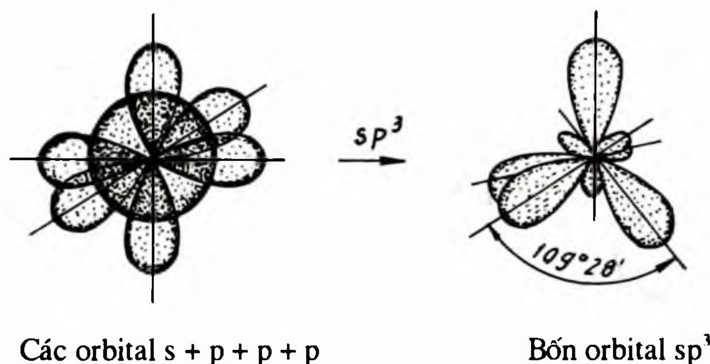


trong đó có bốn electron tự do: một electron 2s và ba electron 2p. Bốn đám mây electron đó không giống nhau. Nếu chúng tham gia liên kết với bốn đám mây 1s của bốn nguyên tử

H để tạo thành phân tử CH_4 thì ta có thể nghĩ rằng ba liên kết C–H (do xen phủ 2p -1s tạo thành) sẽ bền hơn liên kết C–H thứ tư (do xen phủ 2s-1s tạo thành).

Thực nghiệm xác nhận rằng phân tử CH_4 có cấu tạo hình tứ diện hoàn toàn đối xứng với bốn liên kết C–H hoàn toàn như nhau.

Để giải thích điều đó, Pauling cho rằng bốn đám mây electron của C^* tổ hợp với nhau (pha trộn) tạo thành đám mây electron mới giống hệt nhau gọi là các đám mây electron lai hóa (hình 3.19).



Các orbital s + p + p + p Bốn orbital sp^3

Hình 3.19. *Lai hóa sp^3.*

Bốn đám mây lai hóa đó định hướng cực đại từ tâm của hình tứ diện (vị trí của C^*) đến bốn đỉnh của nó. Các trục của các đám mây lai hóa từng cặp một cắt nhau tạo nên góc tứ diện 109°28'.

Vì vậy, kiểu lai hóa do một AO s và ba AO p tham gia gọi là lai hóa sp^3 hoặc lai hóa tứ diện. Những đám mây electron lai hóa sp^3 chỉ tham gia tạo liên kết σ. Lai hóa sp^3 thể hiện trong các hợp chất hyđrocacbon no: CH_4, C_2H_6,...C_nH_{2n+2}, NH_4^+, HCl,....

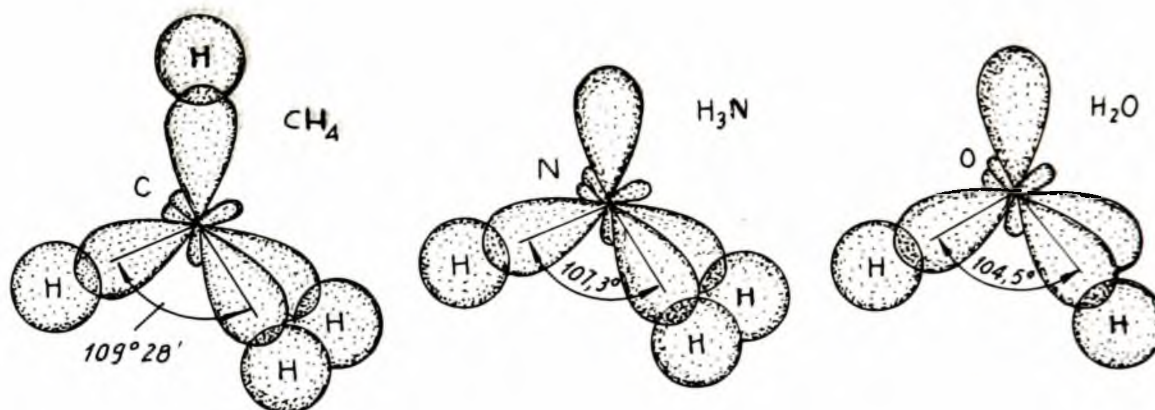
Ngoài ra, lai hóa sp^3 còn xảy ra trong các trường hợp khi nguyên tử trung tâm của phân tử (hoặc phức) không tạo quá ba liên kết cộng hóa trị và phải có cặp electron không chia. Thí dụ như các nguyên tử O, N trong các phân tử H_2O, NH_3, ...Thực nghiệm xác định được các góc hóa trị tương ứng là 105° và 107°, gần với góc tứ diện 108°28' hơn là góc 90°. Điều đó chứng tỏ rằng các orbital của O và N dùng để tham gia liên kết với các nguyên tử H gần giống với các orbital lai hóa sp^3 hơn là các orbital p thuần túy.

Trong phân tử NH_3, cặp electron không chia của N sẽ ở trên orbital lai hóa sp^3 định hướng (hình 3.20). Vì vậy, phân tử NH_3 có khả năng tham gia tương tác cho nhận (NH_3 là donor sẽ cho các nguyên tử khác cặp electron không chia này để tạo thành liên kết cho nhận).

Đối với phân tử CH_4, cực tiểu năng lượng của nó sẽ ứng với tổ hợp tuyến tính của bốn hàm sóng $\psi_s, \psi_{px}, \psi_{py}$ và ψ_{pz} :

$$\psi_{p_i} = a_i\psi_s + b_i\psi_{px} + c_i\psi_{py} + d_i\psi_{pz} \qquad 3(49)$$

Vì có bốn đám mây lai hóa nên i =1, 2, 3, 4 và ta có bốn hàm sóng tương ứng đặc trưng cho bốn đám mây lai hóa đó gọi là các hàm sóng lai hóa hay các orbital lai hóa. Cả bốn orbital lai hóa này cùng ứng với một mức năng lượng thấp hơn mức năng lượng ứng với các hàm ban đầu đem tổ hợp 2p hoặc 2s. Các hằng số a_i, b_i, c_i và d_i cũng phải chọn sao cho ψ_i có giá trị cực đại (tức là năng lượng tương ứng với ψ_i là cực tiểu).



Hình 3.20. *Lai hóa sp^3 trong các phân tử CH_4, NH_3 và H_2O.*

Giả sử hàm lai hóa ψ_1 (i =1) định hướng dọc theo trục x. Dọc theo trục x, các hàm sóng ψ_{py} và ψ_{pz} bằng không, do đó từ 3(49) ta có:

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{px} \qquad 3(50)$$

Ta sẽ tìm giá trị cực đại của ψ_1 từ các điều kiện trực giao và chuẩn hóa của các hàm sóng:

Điều kiện chuẩn hóa: $\int \psi_i^2 dv = 1$

Điều kiện trực giao: $\int \psi_i \psi_j dv = 0$

Áp dụng cho ψ_1:

$$\int \psi_1^2 dv = \int (a_1\psi_s + b_1\psi_{px})^2 dv = 1$$

$$= a_1^2 \int \psi_s^2 dv + b_1^2 \int \psi_{px}^2 dv + 2a_1b_1 \int \psi_s \psi_{px} dv = 1$$

$$= a_1^2 + b_1^2 = 1$$

Suy ra $b_1 = \sqrt{1 - a_1^2}$

Thay giá trị b_1 theo a_1 vào 3(50) ta có:

$$\psi_1 = a_1\psi_s + \sqrt{1 - a_1^2}\,\psi_{px}$$

ψ_1 có giá trị cực đại khi ψ_s và ψ_{px} đều có giá trị cực đại, nghĩa là $\psi_s = 1$ và $\psi_{px} = \sqrt{3}$. Vậy:

$$\psi_1 = a_1 + \sqrt{3(1 - a_1^2)} \qquad 3(51)$$

Điều kiện để ψ_1 cực đại: $\dfrac{d\psi_1}{da_1} = 0$

Thực hiện điều này đối với ψ_1 trong 3(51) ta có: $a_1 = \dfrac{1}{2}$ và do đó $b_1 = \dfrac{\sqrt{3}}{2}$.

Thay các giá trị của a_1, b_1, ψ_s, ψ_{px} vào 3(50) được:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}.1 + \frac{\sqrt{3}}{2}.\sqrt{3} = 2$$

Một cách tương tự ta cũng có thể tính được các giá trị cực đại của các hàm lai hóa ψ_2, ψ_3, ψ_4 còn lại ta được kết quả là:

$$\psi_{sp^3} = \psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \psi_4 = 2.$$

So sánh với các hàm sóng ψ_s, ψ_p chưa tham gia lai hóa với hàm sóng lai hóa ψ_{sp^3} ta thấy:

$$\psi_s < \psi_p < \psi_{sp^3}$$
$$(1) \quad (\sqrt{3}) \quad (2)$$

Như vậy, hàm lai hóa ψ_{sp^3} khi tham gia liên kết hóa học sẽ xen phủ mạnh hơn so với các hàm ψ_s và ψ_p và do đó liên kết tương ứng sẽ bền hơn.

3.3.6.2. Lai hóa sp²

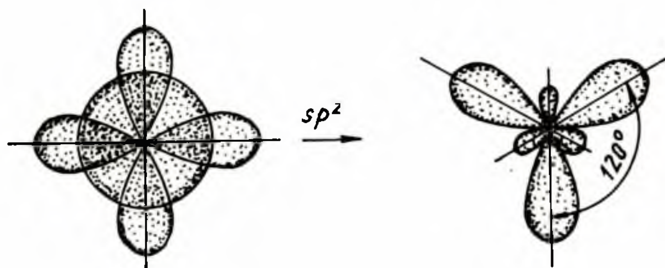
Ngoài việc tham gia lai hóa sp^3, các đám mây electron của nguyên tử C^* còn có thể tổ hợp theo kiểu sp^2 gồm có một hàm sóng ψ_s và hai hàm sóng ψ_p, thí dụ ψ_{px} và ψ_{py} tham gia, còn hàm ψ_{pz} vẫn giữ nguyên. Ba đám mây ψ_s, ψ_{px} và ψ_{py} pha trộn với nhau tạo thành ba đám mây lai hóa mới ứng với các hàm sóng lai hóa:

$$\psi_i = a_i'\psi_s + b_i'\psi_{px} + c_i'\psi_{py}$$

Các hằng số a_i', b_i' và c_i' cũng phải chọn sao cho ψ_i có giá trị cực đại. Tính toán cho biết hàm sóng lai hóa ψ_{sp^2} có giá trị cực đại là:

$$\psi_{sp^2} = \psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = 1.991$$

Góc giữa các trục của các đám mây lai hóa sp^2 bằng 120°. Ba đám mây lai hóa sp^2 định hướng cực đại từ tâm đến ba đỉnh của một tam giác đều. Vì vậy, lai hóa sp^2 còn gọi là lai hóa tam giác (hình 3.21). Đám mây electron ψ_{p_z} còn lại có trục vuông góc với mặt phẳng xy sẽ tham gia liên kết π.

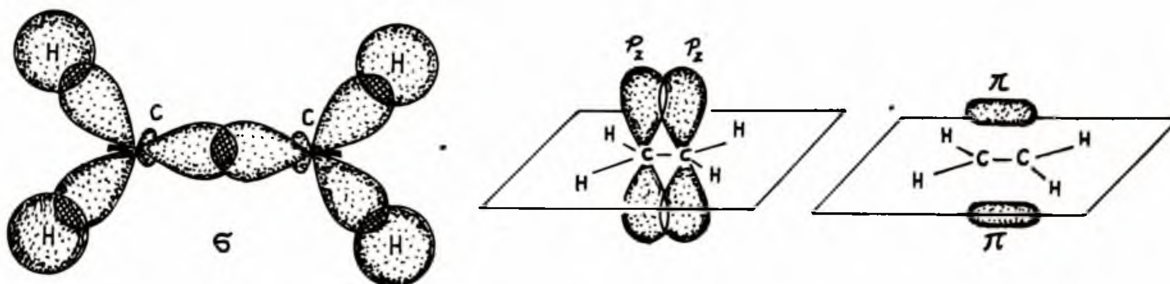


Hình 3.21. *Lai hóa sp²*.

Lai hóa sp^2 hay gặp ở các hợp chất có liên kết đôi như: etylen $CH_2 = CH_2$, benzen, butađien $CH_2 = CH - CH = CH_2$, C_nH_{2n},...

Thí dụ:

- *Xét phân tử* $CH_2{=}CH_2$. Phân tử này nằm trong một mặt phẳng (hình 3.22):

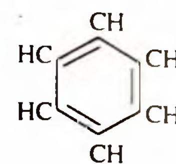


Hình 3.22. *Lai hóa sp² và liên kết π trong phân tử* C_2H_4.

Trong đó, hai nguyên tử C liên kết với nhau bằng một liên kết σ do sự xen phủ hai đám mây lai hóa sp^2 của hai nguyên tử C tạo thành.

Những đám mây lai hóa sp^2 còn lại sẽ xen phủ với các đám mây electron của bốn nguyên tử H tạo thành bốn liên kết C - H (bốn liên kết σ) cũng nằm trong mặt phẳng chứa các hạt nhân nguyên tử C và H. Các góc hóa trị giữa các liên kết C - H bằng 120°. Hai đám mây ψ_{p_z} thuộc hai nguyên tử C sẽ xen phủ với nhau tạo thành một liên kết π. Vậy, trong phân tử $CH_2 = CH_2$ giữa hai nguyên tử C tồn tại một liên kết σ và một liên kết π.

- *Xét phân tử benzen*

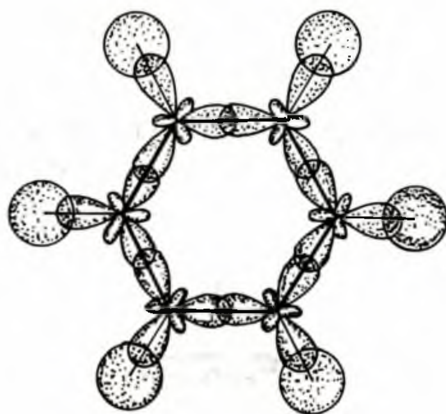


Trong phân tử benzen tồn tại một dạng đặc biệt của liên kết hóa học trong đó một nguyên tử C liên kết với hai nguyên tử C khác và với một nguyên tử H bằng các đám mây lai hóa sp^2 định hướng theo góc 120°.

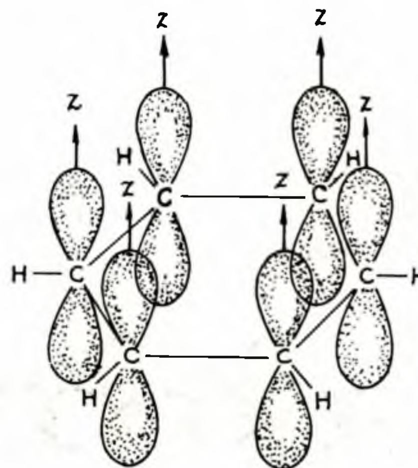
Vì vậy, benzen có cấu tạo phẳng, vòng benzen là một lục giác đều (hình 3.23).

Các đám mây electron p không tham gia lai hóa sp^2 trong các nguyên tử C có trục vuông góc với mặt phẳng của phân tử (hình 3.24) sẽ xen phủ lên nhau tạo thành ba liên kết π giữa các nguyên tử C.

Tất cả sáu đám mây electron p này không thuộc riêng nguyên tử C nào, các electron π sẽ di động dọc theo vòng benzen một cách tự do. Vì vậy, người ta nói rằng trong benzen, các liên kết π không định cư. Khả năng di động của các electron π trong benzen làm giảm thế năng của các electron trong đó và do vậy độ bền của các liên kết tăng lên. Điều đó có thể giải thích tại sao benzen không có khả năng tham gia phản ứng kết hợp như etylen và các chất hyđrocacbon không no khác.

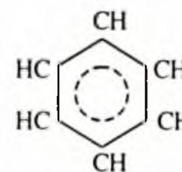


Hình 3.23. *Lai hóa sp^2 trong phân tử C_6H_6.*

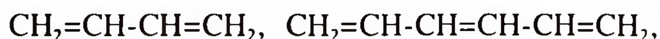


Hình 3.24. *Các AO không lai hóa trong phân tử C_6H_6.*

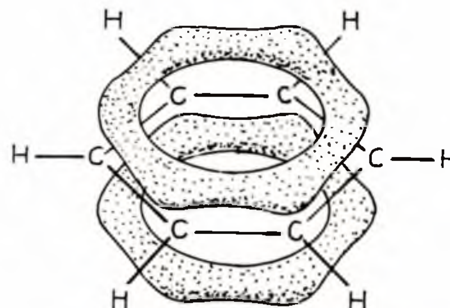
Vì các electron phân bố đều đặn giữa các nguyên tử C nên công thức cấu tạo của benzen biểu diễn ở dạng như hình bên, trong đó, đường chấm chấm biểu diễn các liên kết π không định cư. Các liên kết π không định cư này trong phân tử benzen còn được biểu diễn như ở hình 3.25.



Sự tạo thành các liên kết π không định cư còn gặp ở trong các phân tử hữu cơ khác, thí dụ:


CH_2=CH-CH=CH_2, CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2, ...

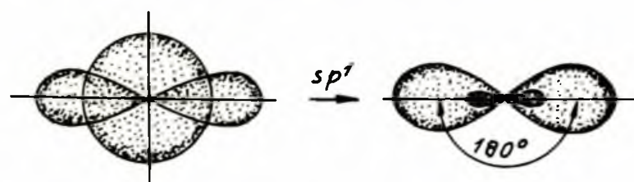
trong đó, các liên kết đôi xen kẽ các liên kết đơn tạo thành một hệ liên kết đôi luân hợp. Các electron π có thể chuyển động tự do dọc theo mạch các nguyên tử C.



Hình 3.25. *Các liên kết π trong phân tử C_6H_6.*

3.3.6.3. Lai hóa sp^1

Trong lai hóa này chỉ có một đám mây s và một đám mây p (giả sử đám mây p_x) tổ hợp với nhau tạo ra hai đám mây lai hóa sp^1 (hình 3.26)



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{px})$$

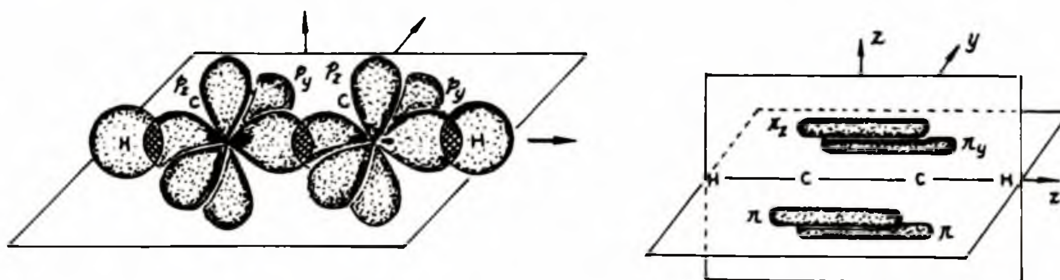
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{px})$$

Các orbital (s+p) Hai orbital sp^1

Hình 3.26. *Lai hóa sp^1.*

Các đám mây lai hóa sp^1 sẽ tạo một liên kết σ giữa hai nguyên tử C. Hai đám mây ψ_{py} và hai đám mây ψ_{pz} của hai nguyên tử C sẽ tạo nên hai liên kết π.

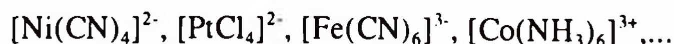
Lai hóa sp^1 gặp ở các hợp chất có liên kết ba. Thí dụ như trong axetylen H - C ≡ C - H (hình 3.27), ..., C_nH_{2n-2}, hoặc trong các phân tử có hai liên kết đôi kề nhau: thí dụ trong phân tử CO_2 (O=C=O).



Hình 3.27. *Lai hóa sp^1 và liên kết π trong phân tử C_2H_2.*

3.3.6.4. Lai hóa có các orbital d tham gia

Ngoài các orbital s, p các orbital d cũng có thể tham gia vào sự tạo thành các liên kết hóa học. Thí dụ như trong các ion phức.



$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$,...

Từ bảng hàm sóng ta thấy ứng với cùng một giá trị của số lượng tử chính, nếu chọn ψ_s=1 thì phần góc của các hàm sóng ψ_d và ψ_p sẽ là:

$$\psi_{dz^2} = \frac{1}{2}\sqrt{15}(3\cos^2\theta - 1) \qquad \psi_{pz} = \sqrt{3}\cos\theta$$

$$\psi_{dxz} = \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi \qquad \psi_{py} = \sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi$$

$$\psi_{dyz} = \sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi \qquad \psi_{px} = \sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$$

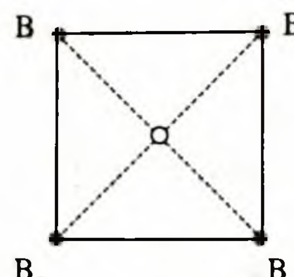
$$\psi_{d(x^2-y^2)} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin^2\theta\cos 2\varphi$$

$$\psi_{dxy} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin^2\theta\sin 2\varphi$$

Nếu so sánh ta sẽ thấy các hàm sóng ψ_d có giá trị cực đại lớn hơn các giá trị cực đại của các hàm sóng ψ_p. Vì vậy, các liên kết hóa học có các hàm ψ_d tham gia sẽ bền hơn.

-Lai hóa dsp²

Tổ hợp 1 hàm ψ_d, một hàm ψ_s và hai hàm ψ_p ta sẽ được bốn hàm lai hóa ψ_{spd^2} có giá trị cực đại bằng 2,694. Các đám mây lai hóa này định hướng cực đại từ tâm đến bốn đỉnh của một hình vuông dưới góc 90° (hình 3.28). A là các ion kim loại Pt^{2+}, Pd^{2+}, Ni^{2+},...B là các ion Cl^-, CN^-...



Hình 3.28. *Lai hóa dsp².*

Thí dụ: Xét các liên kết hóa học trong ion phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$

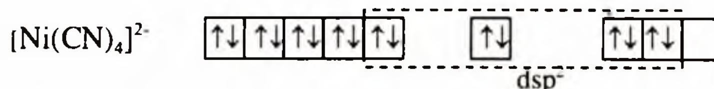
Nguyên tử Ni có 28 electron: Ni: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$

Còn ion Ni^{2+} có 26 electron: Ni^{2+} $1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^0$

Vì các electron bên trong không tham gia liên kết nên ta chỉ cần biểu các vỏ electron bên ngoài của Ni^{2+}.



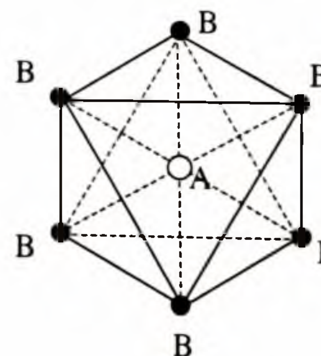
Sẽ có một orbital 3d, một orbital 4s và 2 orbital 4p của Ni^{2+} pha trộn với nhau tạo thành 4 đám mây lai hóa dsp^2 hoàn toàn như nhau. Khi tương tác với 4 ion CN^- , 4 cặp electron của ion này sẽ điền vào 4 orbital lai hóa dsp^2 của Ni^{2+} tạo thành 4 liên kết cho nhận giữa Ni^{2+} và 4 ion CN^- tạo thành ion phức:



- Lai hóa d²sp³

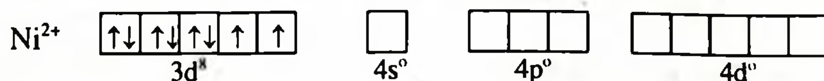
Tham gia lai hóa d^2sp^3 có hai hàm ψ_d, một hàm ψ_s và ba hàm ψ_p. Sự pha trộn sáu hàm đó sẽ cho sáu hàm lai hóa $\psi_{d^2sp^3}$ định hướng cực đại từ tâm đến sáu đỉnh của một hình tám mặt đều (hình 3.29)

Mỗi hàm lai hóa đó có giá trị cực đại bằng 2,923. Trong hình 3.29: A là ion kim loại như Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}... B là các ion Cl^-, CN^- hoặc các phân tử trung hòa như NH_3...



Hình 3.29. *Lai hóa d²sp³.*

Thí dụ: xét ion phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Ion Ni^{2+} có cấu trúc vỏ electron bên ngoài như sau:



Trong ion Ni^{2+}, hai orbital 4d, ba orbital 4p và một orbital 4s trộn với nhau tạo thành 6 orbital lai hóa d^2sp^3 hoàn toàn giống nhau định hướng từ tâm đến 6 đỉnh của một hình tám mặt đều. Khi tương tác với 6 phân tử NH_3, 6 cặp electron của 6 phân tử $\ddot{N}H_3$ sẽ được tiếp nhận vào 6 orbital lai hóa d^2sp^3 trong ion Ni^{2+} tạo thành 6 liên kết cho nhận giữa Ni^{2+} và các phân tử NH_3 trong ion phức:



Qua các thí dụ trên ta thấy rằng các dạng lai hóa (dsp^2, d^2sp^3) và cấu tạo của các ion phức (vuông phẳng, tám mặt đều) không chỉ phụ thuộc vào cấu trúc electron của ion trung tâm (ion kim loại) mà còn phụ thuộc vào bản chất của các tiểu phân bao quanh (ligan) liên kết với ion kim loại.

Lai hóa với sự tham gia của các orbital d bên trong của ion kim loại được gọi là lai hóa trong. Thí dụ như orbital 3d trong trường hợp của $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Lai hóa với sự tham gia của các orbital d bên ngoài của ion kim loại được gọi là lai hóa ngoài, thí dụ như orbital 4d trong trường hợp của $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Trong trường hợp lai hóa ngoài, liên kết giữa các ion trung tâm và các ligan yếu hơn so với trường hợp lai hóa trong. Điều đó được ứng dụng để giải thích khả năng phản ứng thế của các phức chất trong dung dịch. Thí dụ NH_3 dễ bị các ion khác trong dung dịch thay thế trong ion phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ hơn là các ion CN^- trong ion phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Trong các ion phức có lai hóa ngoài vẫn còn có các electron tự do nên ion phức có từ tính. Ngược lại, các ion phức có lai hóa trong không còn các electron tự do nên có tính chất nghịch từ.

3.3.6.5. Các điều kiện lai hóa bền

Muốn cho trạng thái lai hóa tồn tại bền, cần phải thỏa mãn các điều kiện sau đây:

1. Năng lượng của các orbital tham gia lai hóa phải gần nhau.

2. Mật độ các đám mây lai hóa phải lớn.

3. Xen phủ giữa các đám mây lai hóa với các đám mây của các nguyên tử tham gia liên kết phải mạnh.

Để làm sáng tỏ các điều kiện trên, ta xét cho trường hợp lai hóa sp^3 làm thí dụ:

- Trong các chu kỳ, khi đi từ nhóm I đến nhóm VIII (từ trái sang phải của bảng hệ thống tuần hoàn) vì sự khác nhau về năng lượng giữa các orbital s và p ở vỏ electron ngoài tăng lên nên khả năng lai hóa sp^3 giảm đi (bảng 3.5).

Bảng 3.5

Nguyên tố	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_{2p} - E_{2s}$ (eV)	1,9	2,8	5,7	8,1	11,4	18,9	22,6	26,8
Nguyên tố	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$E_{3p} - E_{3s}$ (eV)	2,1	2,7	5,3	7,0	8,6	10,0	12,3	13,5
Nguyên tố	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
$E_{4p} - E_{4s}$ (eV)	-	-	-	8,2	8,4	10,1	11,8	13,2

Vì vậy, trong dãy các ion có cấu trúc tứ diện như $SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-$ theo chiều giảm khả năng lai hóa sp^3 của các nguyên tử trung tâm (Si, P, S, Cl), độ bền của các ion đó giảm dần.

- Ảnh hưởng mật độ của các đám mây lai hóa đến độ bền của trạng thái lai hóa sp^3 có thể thấy rõ trong dãy các phân tử cùng loại của các nguyên tố cùng nhóm. Thí dụ H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb. Theo chiều tăng của kích thước nguyên tử, (bán kính của các nguyên tử tăng từ trên xuống dưới trong bảng hệ thống tuần hoàn), mật độ của các đám mây giảm đi dẫn đến trạng thái lai hóa sp^3 của các tiểu phân trung tâm A (N, P, As, Sb) càng kém đặc trưng, tức là làm cho các góc hóa trị càng nhỏ đi so với góc tứ diện 109°28' và do đó độ bền của các liên kết trong các phân tử đã cho sẽ giảm đi (bảng 3.6).

Bảng 3.6

H_3A	H_3N	H_3P	H_3As	H_3Sb
Độ dài liên kết (Å)	1,01	1,42	1,52	1,70
Góc hóa trị	107°	94°	92°	91°
Năng lượng liên kết kJ/mol	380	323	281	256

Trong phân tử NH_3 góc hóa trị bằng 107° gần với góc tứ diện 109°28, nghĩa là các liên kết N-H trong NH_3 được tạo thành bởi các đám mây lai hóa sp^3. Trong phân tử H_3Sb, đám mây electron s của nguyên tử Sb thực sự không tham gia lai hóa sp^3, nghĩa là các liên kết Sb - H được tạo thành chỉ bằng các đám mây electron p thuần túy.

- Mức độ của các đám mây lai hóa tham gia xen phủ càng mạnh khi tạo liên kết với các nguyên tử khác thì độ bền của chúng ở trạng thái lai hóa càng lớn.

3. 4. PHƯƠNG PHÁP ORBITAL PHÂN TỬ

Phương pháp liên kết hóa trị hay phương pháp cặp electron cho biết bản chất của liên kết cộng hóa trị hình thành từ một hay nhiều cặp electron dùng chung. Nó cho phép giải thích được các đặc điểm của liên kết cộng hóa trị như tính số nguyên, tính bão hòa, tính định hướng. Trên cơ sở của phương pháp cặp electron có thể mô tả định lượng liên kết hóa học.

Tuy nhiên, phương pháp cặp electron cũng có những hạn chế như không giải thích được các trường hợp sau đây:

- Liên kết hóa học cũng có thể được tạo thành bởi một electron (thí dụ như trong ion phân tử H_2^+).

- Trong một số các phân tử (NO, NO_2, ClO_2, O_2,...hoặc trong các gốc tự do $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$... vẫn còn chứa các electron tự do.

Vì vậy, bên cạnh phương pháp cặp electron, một phương pháp khác đã được phát triển song song tồn tại, đó là phương pháp orbital phân tử (MO) do Mulliken, Hund, Hecbe và Lenard -Jones (Mỹ) xây dựng năm 1927.

Mục đích của phương pháp MO là tìm các MO và các mức năng lượng tương ứng. Vì phân tử là một hệ phức tạp nên MO cũng chỉ có thể được xác định theo các phương pháp gần đúng. Một trong các phương pháp gần đúng để xác định MO là phương pháp tổ hợp tuyến tính các AO - Linear Combination of Atomic Orbitals (MO-LCAO).

3.4.1. Phương pháp tổ hợp tuyến tính các AO

Khi xét về cấu tạo nguyên tử, ta đã biết rằng các orbital nguyên tử (AO) chính là các hàm sóng tọa độ không gian electron mô tả trạng thái chuyển động của từng electron trong trường lực của một hạt nhân nguyên tử.

Tương tự ta có thể định nghĩa MO như sau: MO là hàm sóng tọa độ không gian một electron mô tả trạng thái chuyển động của từng electron trong trường lực của nhiều hạt nhân nguyên tử trong phân tử.

AO được xác định trên cơ sở giải bài toán cho nguyên tử H và các ion giống hydro, còn MO được xây dựng trong phương pháp MO bằng cách tổ hợp tuyến tính các AO của các nguyên tử tham gia liên kết hóa học nghĩa là:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots + C_n\psi_n \qquad 3(52)$$

trong đó: ψ được gọi là MO; ψ_1, ψ_2,... ψ_n là các AO đã biết; C_1, C_2,...,C_n là các hệ số cần xác định.

Cũng như trong nguyên tử, mỗi orbital phân tử ψ sẽ có một giá trị năng lượng tương ứng xác định theo công thức:

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi dv}{\int \psi^2 dv} \qquad 3(53)$$

suy ra từ phương trình Schrödinger viết cho phân tử: $\hat{H}\psi = E\psi$, trong đó: $\hat{H}$ là toán tử Hamilton biểu diễn năng lượng E của orbital phân tử ψ.

Nếu thay biểu thức 3(52) vào 3(53) thì ta sẽ thấy E là một hàm của các biến số C: $E=E(C_1, C_2, ...C_n)$. Ở trạng thái cơ bản, năng lượng E của MO phải có giá trị cực tiểu ứng với trạng thái bền của phân tử, nghĩa là phải thỏa mãn điều kiện:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0 \; ; \quad \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0 \; ; \quad ... \; ; \quad \frac{\partial E}{\partial C_n} = 0 \qquad 3(54)$$

Vế phải của biểu thức 3(52) chứa bao nhiêu AO tham gia tổ hợp thì trong 3(54) sẽ có bấy nhiêu phương trình. Thay các giá trị của các hệ số C tìm được từ điều kiện 3(54) vào phương trình 3(52) ta sẽ được MO.

Để đơn giản, ta xét MO được tạo thành từ hai AO và trên cơ sở đó có thể suy ra MO cho trường hợp có nhiều AO tham gia vào tổ hợp tạo nên.

Đối với MO do hai AO ψ_1, ψ_2 tổ hợp tạo nên thì ta có:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \qquad 3(55)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0 \; ; \qquad \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0 \qquad 3(56)$$

Thay biểu thức MO ở 3(52) vào 3(53) ta được:

$$E = \frac{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)\hat{H}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2)dv}{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)^2 dv}$$

$$= \frac{C_1^2 \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 dv + C_1C_2 \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 dv + C_1C_2 \int \psi_2 \hat{H} \psi_1 dv + C_2^2 \int \psi_2 \hat{H} \psi_2 dv}{C_1^2 \int \psi_1^2 dv + 2C_1C_2 \int \psi_1\psi_2 dv + C_2^2 \int \psi_2^2 dv} \qquad 3(57)$$

Đặt $H_{11} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 dv$

$H_{12} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 dv = \int \psi_2 \hat{H} \psi_1 dv = H_{12}$ (vì $\hat{H}$ là toán tử tuyến tính tự liên hợp và các hàm ψ_1, ψ_2 là các hàm thực)

$H_{22} = \int \psi_2 \hat{H} \psi_2 dv$

$S_{11} = \int \psi_1\psi_1 dv = \int \psi_1^2 dv$

$S_{12} = \int \psi_1\psi_2 dv = S$

$S_{22} = \int \psi_2\psi_2 dv = \int \psi_2^2 dv$

Thay các kí hiệu trên vào 3(57) ta có:

$$E = \frac{C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2H_{22}}{C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22}}$$

hay: $E(C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22}) = C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2H_{22})$ 3(58)

Lấy đạo hàm 3(58) theo C_1 và chú ý đến điều kiện $\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0$

$$\frac{\partial E}{\partial C_1}(C_1^2S_{11} + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2S_{22}) + E(2C_1S_{11} + 2C_2S_{12}) = 2C_1H_{11} + 2C_2H_{12}$$

Từ đó suy ra: $(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 = 0$

Và tương tự, nếu lấy đạo hàm 3(58) theo C_2 và chú ý đến điều kiện $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ thì ta sẽ được : $(H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 = 0$

Vậy ta có hệ phương trình để xác định C_1 và C_2:

$$\begin{cases}(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 = 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 = 0\end{cases} \quad 3(59)$$

Để C_1 và C_2 là các nghiệm không tầm thường ($C_1 \neq 0$ và $C_2 \neq 0$) thì định thức:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad 3(60)$$

Giải phương trình bậc hai 3(60) ta sẽ tìm được các giá trị năng lượng E.

Đối với trường hợp có n orbital nguyên tử tham gia tổ hợp để tạo MO, cũng bằng cách trên ta có:

$$\begin{cases}(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{22})C_2 + ... + (H_{1n} - ES_{1n})C_n = 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + ... + (H_{2n} - ES_{2n})C_n = 0 \\ .... \\ (H_{n1} - ES_{n1})C_1 + (H_{n2} - ES_{n2})C_2 + ... + (H_{nn} - ES_{nn})C_n = 0\end{cases} \quad 3(61)$$

và:

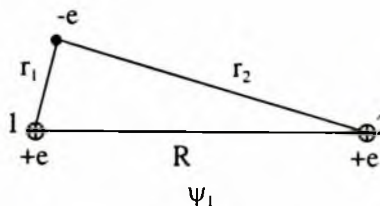
$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & .... & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & .... & H_{2n} - ES_{2n} \\ .... & .... & .... & .... \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & .... & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad 3(62)$$

3.4.2. Phương pháp MO cho phân tử có hai nguyên tử giống nhau

3.4.2.1. Bài toán H_2^+

Nếu bài toán cho H và các ion giống H là cơ sở để xét cấu tạo của nguyên tử và bài toán cho H_2 là cơ sở cho ta xét liên kết cộng hóa trị theo phương pháp liên kết hóa trị thì bài toán H_2^+ sẽ giúp ta giải thích liên kết cộng hóa trị bằng phương pháp MO.

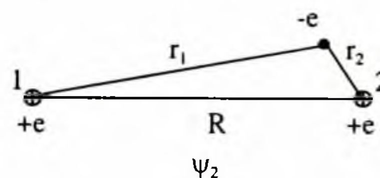
Hệ H_2^+ gồm hai hạt nhân (hai proton) 1 và 2 và một electron chuyển động trong trường hai hạt nhân đó.



Hình 3.30. *Hệ H_2^+ khi electron ở gần hạt nhân 1.*

Khi ở gần hạt nhân 1 (hình 3.30), electron chủ yếu chịu sự tương tác của hạt nhân 1, còn tương tác của hạt nhân 2 là không đáng kể.

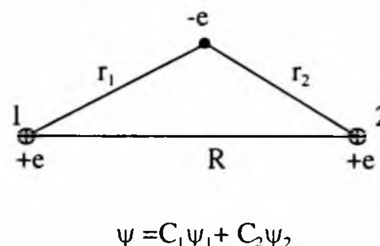
Vì vậy, hàm sóng một electron của phân tử (MO) trong trường hợp này có thể xem như hàm sóng một electron của nguyên tử 1(AO) là ψ_1.



Hình 3.31. *Hệ H_2^+ khi electron ở gần hạt nhân 2.*

Ngược lại, nếu electron chuyển động gần hạt nhân 2 (hình3.31) thì MO của electron có thể xem gần với AO của nó trong nguyên tử thứ 2 là ψ_2.

Đó chỉ mới là hai trường hợp giới hạn. Trường hợp tổng quát ứng với trạng thái thực trong H_2^+ sẽ là trường hợp electron chịu ảnh hưởng tương tác của cả hai hạt nhân 1 và 2 (hình 3.32 nghĩa là orbital phân tử ψ của electron phải mang đặc điểm của các orbital nguyên tử ψ_1 và ψ_2.



$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$

Hình 3.32. *Hệ H_2^+ khi electron tương tác với cả hai hạt nhân 1 và 2.*

Theo nguyên lý chồng chất trạng thái ta có:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \qquad 3(63)$$

Mục đích của bài toán này là:

- Xác định MO ψ của electron trong ion phân tử H_2^+, trong đó ψ_1, ψ_2 chính là các AO của electron trong nguyên tử H mà ta đã biết. Do đó, ta chỉ cần tìm C_1, C_2 thoả mãn điều kiện 3(56) là biết được ψ.

- Tính giá trị năng lượng E của các MO ψ

Muốn vậy cần phải áp dụng hệ phương trình 3(59) và định thức 3(60) cho trường hợp phân tử có hai nguyên tử giống nhau, nghĩa là $H_{11} = H_{22}$, $H_{12} = H_{21}$ và chú ý đến điều kiện chuẩn hóa của các AO ψ_1 và ψ_2:

$$S_{11} = \int\psi_1^2 dv = 1 \qquad\qquad S_{22} = \int\psi_2^2 dv = 1$$

Do đó, ta có:

$$\begin{cases}(H_{11} - E)C_1 + (H_{12} - ES)C_2 = 0 \\ (H_{12} - ES)C_1 + (H_{11} - E)C_2 = 0\end{cases} \qquad 3(64)$$

và

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad 3(65)$$

- Năng lượng orbital phân tử và các yếu tố phụ thuộc của nó

Từ 3(65) ta có:

$$(H_{11} - S)^2 - (H_{12} - ES)^2 = 0, \qquad \text{hoặc} \qquad H_{11} - E = \pm (H_{12} - ES)$$

và do đó ta được hai giá trị năng lượng của MO:

$$E = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \qquad 3(66)$$

$H_{11} = \int\psi_1 \hat{H} \psi_1 dv$ là tích phân Coulomb;

$H_{12} = \int\psi_1 \hat{H} \psi_2 dv$ là tích phân cộng hưởng (tích phân trao đổi);

$S = \int\psi_1\psi_2\, dv$ là tích phân xen phủ.

Từ 3(66) ta thấy E phụ thuộc vào các tích phân H_{11}, H_{12} và S. Ta sẽ phân tích để thấy rằng vì các tích phân này phụ thuộc vào khoảng cách R giữa các hạt nhân nên E cũng phụ thuộc vào R.

Đối với H_{11}:

Vì $\int\psi_1^2 dv = 1$ nên có thể viết $H_{11} = \dfrac{\int\psi_1 \hat{H}\psi_1 dv}{\int\psi_1^2 dv}$

Giả thiết rằng electron chỉ chịu ảnh hưởng của trường hạt nhân 1, nghĩa là $R = \infty$ và do đó $r_2 = \infty$. Trong trường hợp này, toán tử:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}$$

biểu diễn năng lượng của electron trong trường của hai hạt nhân sẽ trở thành toán tử biểu diễn năng lượng của electron trong nguyên tử H:

$$\hat{H}_H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1}$$

Vậy $$\underset{R\to\infty}{H_{11}} = \frac{\int \psi_1 \hat{H}_H \psi_1 dv}{\int \psi_1^2 dv} = E_H \quad 3(67)$$

Đối với tích phân S:

Nếu thay ψ_1, ψ_2 bằng các biểu thức hàm sóng của nguyên tử H ở trạng thái 1s: $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_1}$; $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_2}$ và sau khi lấy tích phân sẽ được.

$$S = e^{-R}(1 + R + \frac{R^2}{3}) \quad 3(68)$$

Từ biểu thức này ta thấy khi $R\to\infty$ thì $S\to 0$ (hàm mũ e^{-R} tiến tới 0 nhanh hơn các số hạng khác trong dấu ngoặc). Còn khi R = 0 thì S =1. Vậy, trạng thái thực của H_2^+ ứng với giá trị của S trong khoảng $0 \le S \le 1$.

Đối với tích phân H_{12}.

Mulliken đã tìm được mối liên hệ sau đây giữa các tích phân H_{12}, S và E:

$$H_{12} = kE_H \int \psi_1 \psi_2 dv = kE_H S \quad 3(69)$$

Ở trên ta đã biết khi $R \to \infty$ thì S = 0, vậy ta có:

$$\underset{R\to\infty}{H_{12}} = 0 \quad 3(70)$$

Tóm lại, khi $R \to \infty$ thì $\begin{cases} H_{11} = E_H \\ S = 0 \\ H_{12} = 0 \end{cases} \to E = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} = H_{11} = E_H$

Trạng thái mà năng lượng của H_2^+ bằng năng lượng của electron trong H gọi là trạng thái không liên kết.

Khi $0 < R < \infty$, $S > 0$ và tính toán cho biết $H_{11} < 0$, $H_{12} < 0$ nên

$$E_l = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} < E_H \quad 3(71)$$

nghĩa là năng lượng của electron trong H_2^+ thấp hơn năng lượng trong H. Nói cách khác, E_l là năng lượng của electron ở trạng thái liên kết $E_l = E_{lk}$ và H_2^+ tồn tại bền hơn.

Ngược lại $$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} > E_H \qquad 3(72)$$

Chứng tỏ năng lượng của electron trong H_2^+ lớn hơn năng lượng trong H. Trạng thái như vậy gọi là trạng thái phản liên kết (chống liên kết) $E_2 = E_{plk}$.

- Orbital phân tử liên kết và phản liên kết

Tương ứng với hai giá trị E_{lk} và E_{plk} sẽ có hai orbital phân tử liên kết và phản liên kết:

Từ phương trình đầu của hệ phương trình 3(59)

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{H_{12} - ES}{H_{11} - E} \qquad 3(73)$$

Thay $E = E_{lk} = \dfrac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}$ vào 3(73):

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{H_{12} - \left(\dfrac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}\right)S}{H_{11} - \left(\dfrac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}\right)} = \frac{H_{11}S - H_{12}}{H_{11}S - H_{12}} = 1$$

Suy ra: $C_1 = C_2 \equiv N_{lk}$ gọi là hệ số chuẩn hóa của hàm sóng liên kết ψ_{lk}. Thay các hệ số $C = N_{lk}$ vào 3(63) ta có:

$$\psi_{lk} = N_{lk}(\psi_1 + \psi_2) \qquad 3(74)$$

Từ điều kiện chuẩn của ψ_{lk} và của các hàm ψ_1, ψ_2

$$\int \psi_{lk}^2 dv = N_{lk}^2 \int (\psi_1 + \psi_2)^2 dv = N_{lk}^2 \left[\int \psi_1^2 dv + 2\int \psi_1\psi_2 dv + \int \psi_2^2 dv\right] = 1$$

$$= N_{lk}^2(2 + 2S) = 1 \quad \rightarrow \quad N_{lk} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}$$

$$\psi_{lk} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}(\psi_1 + \psi_2) \qquad 3(75)$$

Tương tự, nếu thay $E = E_{plk} = \dfrac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}$ vào 3(70) ta được $C_1 = -C_2 = N_{plk}$ và:

$$\psi_{plk} = N_{plk}(\psi_1 - \psi_2) \qquad 3(76)$$

$$\psi_{plk} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}(\psi_1 - \psi_2) \qquad 3(77)$$

Để thấy rõ bản chất của liên kết cộng hóa trị ta bình phương hai vế của các biểu thức 3(74) và 3(76):

$$\psi_{lk}^2 = N_{lk}^2(\psi_1^2 + 2\psi_1\psi_2 + \psi_2^2) \quad 3(78)$$

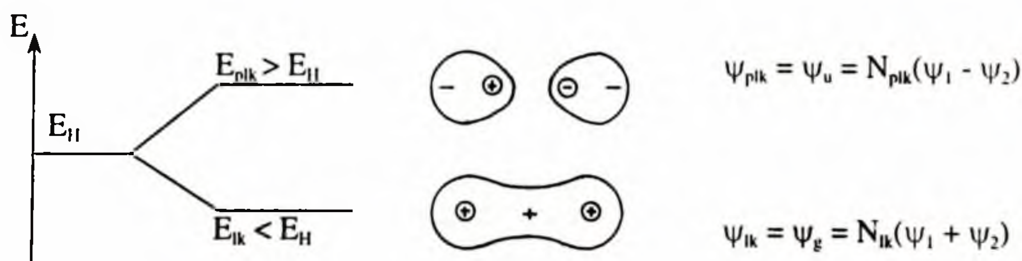
$$\psi_{plk}^2 = N_{plk}^2(\psi_1^2 - 2\psi_1\psi_2 + \psi_2^2) \quad 3(79)$$

Như vậy, ở trạng thái ứng với hàm ψ_{lk} thì mật độ đám mây electron ở vùng không gian giữa hai hạt nhân nguyên tử tăng lên, hai hạt nhân bị hút mạnh làm giảm năng lượng của electron trên orbital phân tử ψ_{lk} so với trên orbital nguyên tử trong H và do đó liên kết hóa học trong H_2^+ được hình thành.

Nếu hàm sóng là phản liên kết ψ_{plk} thì mật độ đám mây electron vùng không gian giữa hai hạt nhân giảm đi, hai hạt nhân đẩy nhau dẫn đến sự tăng năng lượng của electron trên orbital phân tử phản liên kết ψ_{plk} so với trên orbital nguyên tử H và do đó liên kết hóa học không thể được tạo thành.

Vậy, bản chất của liên kết cộng hóa trị theo phương pháp MO cũng là tương tác điện giữa các hạt nhân nguyên tử và electron.

Các kết quả tìm được có thể biểu diễn bằng sơ đồ năng lượng và các orbital tương ứng sau đây (hình 3.33)



Hình 3.33. *Sơ đồ năng lượng các MO của* H_2^+.

ψ_u gọi là hàm lẻ (u lấy từ tiếng Đức ungerate: lẻ) là hàm không có đối xứng tâm, nghĩa là khi hoán vị ψ_1 và ψ_2 qua tâm điểm của đoạn nối hai hạt nhân thì ψ_u sẽ đổi dấu.

ψ_g gọi là hàm chẵn (g lấy từ tiếng Đức gerate: chẵn) là hàm đối xứng tâm vì nó không đổi dấu khi hoán vị ψ_1, ψ_2 qua tâm của đoạn nối hai hạt nhân.

Trong H_2^+, ở trạng thái liên kết, electron duy nhất sẽ ở trên orbital ψ_{lk}.

Bằng cách tương tự ta có thể khảo sát liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử A, B bất kỳ tạo nên phân tử AB và giống như 3(66) ta có:

$$E = \frac{E_A \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad 3(80)$$

trong đó: $$H_{AB} = \int \psi_A \hat{H} \psi_B dv = kE_{tb} \int \psi_A \psi_B dv = kE_{tb} S \qquad 3(81)$$

$$E_{tb} = \frac{E_A + E_B}{2} < 0,\ k > 0, \text{ là hệ số tỉ lệ.}$$

3.4.2.2. Các điều kiện cần thiết để các AO tổ hợp với nhau tạo thành MO

Không phải khi nào các AO cũng tổ hợp được với nhau để tạo thành MO. Sự tổ hợp đó chỉ xảy ra khi thỏa mãn 3 điều kiện sau đây:

1. Năng lượng của các AO phải gần nhau $E_A \approx E_B$
2. Các AO ψ_A và ψ_B phải xen phủ nhau mạnh
3. Các AO ψ_A và ψ_B phải cùng có một tính chất đối xứng đối với đường nối các hạt nhân nguyên tử - trục liên kết.

Ta sẽ chứng minh 3 điều kiện trên:

1. Để chứng minh điều kiện này ta phải dùng phép phản chứng.

Giả thiết rằng $E_A << E_B$ và như trong phần cấu trúc electron nguyên tử ta đã biết giá trị năng lượng xác định kích thước của orbital nguyên tử. Theo giả thiết $E_A << E_B$ do đó $r_A << r_B$, dẫn đến tích $\psi_A \psi_B$ là một số nhỏ và $S = \int \psi_A \psi_B dv$ cũng là một số nhỏ và theo 3(81) thì H_{AB} sẽ có giá trị không đáng kể, có thể bỏ qua, nghĩa là:

$$E = \frac{E_A + H_{AB}}{1 + S} \approx E_A$$

Điều đó chứng tỏ rằng khi năng lượng của các AO khác nhau nhiều thì chúng không thể tổ hợp được với nhau và năng lượng của MO trong trường hợp này không khác với năng lượng AO ($E \approx E_A$), do đó electron có xu thế ở lại trên các AO.

Như vậy, muốn có tổ hợp được giữa các AO thì $E_A \approx E_B$

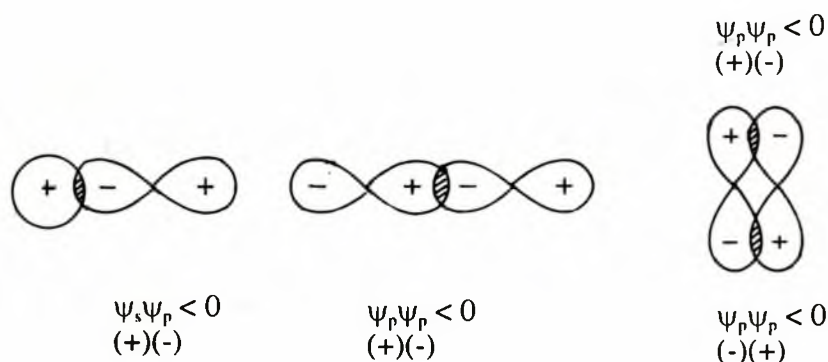
2. Từ chứng minh điều kiện 1 ta thấy nếu tích phân xen phủ có giá trị nhỏ (xen phủ yếu) thì dẫn đến bỏ qua giá trị của H_{AB} và do đó $E = E_A$ và tổ hợp không thể xảy ra được. Vậy, muốn cho các AO tổ hợp được với nhau để tạo MO thì các AO phải xen phủ nhau càng mạnh càng tốt.

3. Sự định hướng tương hỗ giữa các AO cũng sẽ quyết định đến khả năng tổ hợp của chúng.

Theo 3(81) và $kE_{tb} < 0$ nên dấu của H_{AB} phụ thuộc vào dấu của S. Vì $S = \int \psi_A \psi_B dv$ nên dấu của S và do đó dấu của H_{AB} phụ thuộc vào dấu của tích $\psi_A \psi_B$ tức là phụ thuộc vào sự định hướng tương hỗ giữa các AO ψ_A và ψ_B.

- Nếu sự định hướng làm cho $S < 0$, do đó $H_{AB} > 0$, $E > E_A$ thì ta có trường hợp phản liên kết.

Thí dụ:



- Nếu sự định hướng sao cho S = 0 thì $H_{AB} = 0$ và do đó $E = E_A$, nghĩa là ta có trường hợp không liên kết.

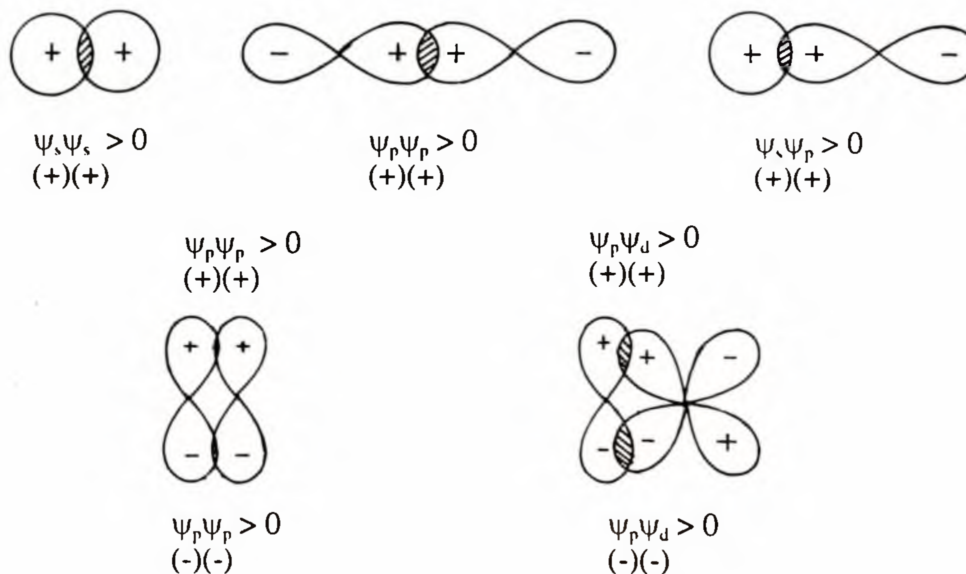
Thí dụ:



Trong trường hợp này tích phân S chia làm hai phần bằng nhau về độ lớn nhưng ngược dấu nên triệt tiêu lẫn nhau (S = 0).

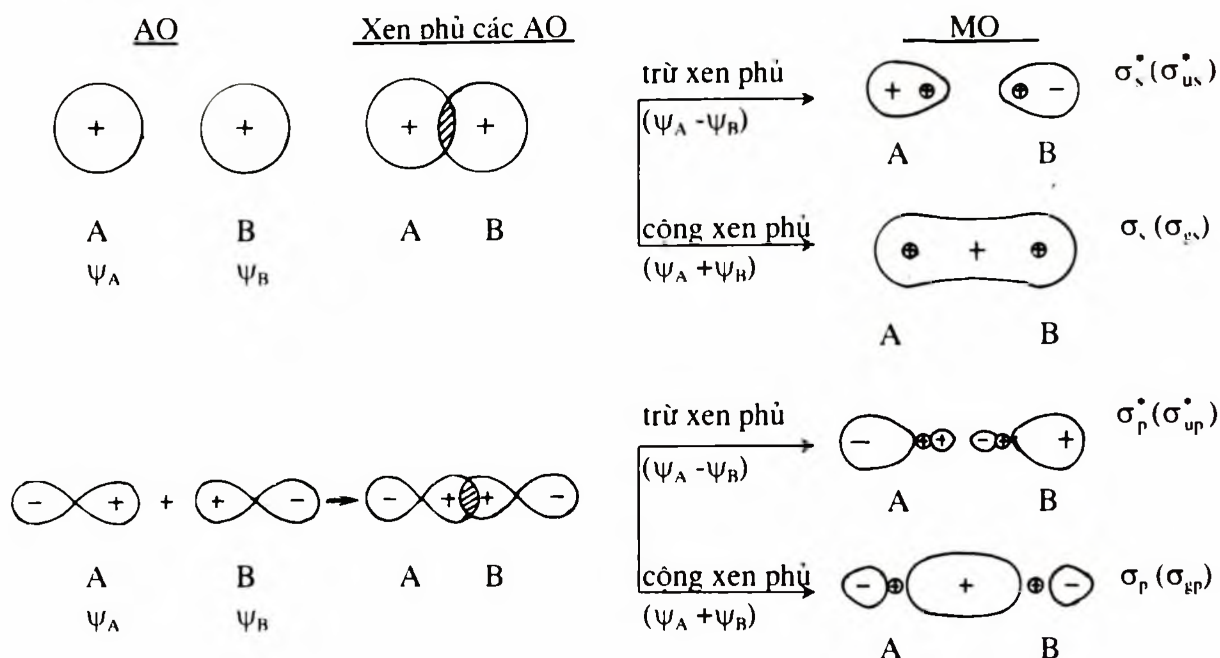
- Nếu sự định hướng tương hỗ giữa các AO dẫn đến S > 0 và do đó $H_{AB} < 0$, $E < E_A$ thì ta có trường hợp liên kết (các electron sẽ chuyển từ các AO sang MO liên kết với sự giảm năng lượng tạo thành phân tử AB).

Thí dụ:

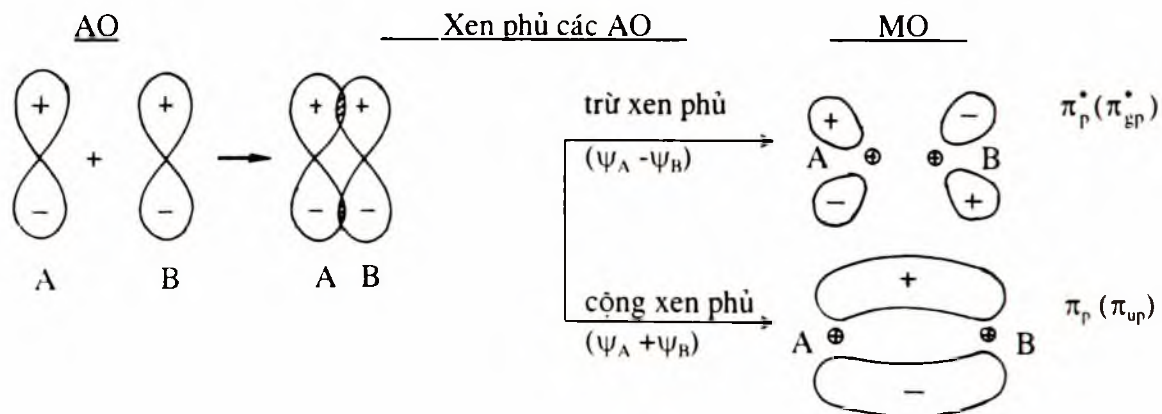


Sự xen phủ xảy ra dọc trục liên kết sẽ tạo các MO liên kết σ (còn kí hiệu là σ_g vì có đối xứng tâm) và các MO phản liên kết σ^* (còn kí hiệu là σ_u vì không đối xứng tâm).

Thí dụ:



Còn sự xen phủ dọc theo các đường vuông góc với trục liên kết sẽ là xen phủ yếu dẫn tới tạo các MO liên kết π (hoặc π_u vì không có đối xứng tâm) và MO phản liên kết π^* (hoặc π^*_u vì có đối xứng tâm):



Bên cạnh các MO, người ta còn ghi thêm các kí hiệu 1s, 2p, ...để chỉ rõ các MO được tổ hợp từ các AO nào.

Thí dụ đối với H_2^+, sự tổ hợp các AO của H ở trạng thái 1s dẫn đến tạo MO liên kết σ_{1s} (hoặc σ_g 1s) và MO phản liên kết σ^*_{1s}(hoặc σ^*_u 1s).

3.4.2.3. Cấu trúc electron của phân tử

- Số lượng tử phân tử

Trạng thái của electron trên các MO được đặc trưng bằng các số lượng tử phân tử $|\lambda|$ và λ tương ứng giống như các số lượng tử ℓ và m trong nguyên tử:

Trong nguyên tử	Trong phân tử:	
$\ell = 0, 1, 2, 3..$	$|\lambda| = 0, 1, 2, 3,...$	3(82)
AO: s, p, d, f,...	MO: $\sigma, \pi, \delta, \varphi$, ...	
Hình chiếu của mômen động lượng lên trục z của từ trường:	Hình chiếu của mômen động lượng lên trục z của phân tử:	
$M_z = m\hbar$	$M_z = \lambda\hbar$	3(83)
$m = 0, \pm1, \pm2, \pm...$	$m = 0, \pm1, \pm2, \pm...$	

- Số electron cực đại trên một MO

Ta hãy xét đến các electron s, p, d,..., ở trong nguyên tử, khi tạo thành phân tử thì chúng sẽ chuyển sang MO nào và ở trên mỗi MO có thể chứa tối đa là bao nhiêu electron.

Dựa vào kết quả bài toán H_2^+ ta thấy khi tạo thành H_2^+, electron 1s ($\ell = 1$, m = 0) trong nguyên tử H sẽ chiếm MO σ_{1s} ($|\lambda| = 0, \lambda = 0$). Để H_2^+ tồn tại bền, năng lượng của electron trên σ_{1s} phải giảm đi so với trên AO 1s. Như vậy, electron s trong nguyên tử chỉ có thể trở thành electron σ_s trong phân tử.

Tương tự, ta cũng có thể biết rằng các electron p ($\ell = 1$, m = 0; ±1) của nguyên tử khi chuyển sang phân tử sẽ có các số lượng tử phân tử là $\lambda = 0; \pm1$ và $|\lambda| = 0; 1$, nghĩa là các electron p chỉ có thể chiếm các MO σ_p ($|\lambda| = 0$) và π_p ($|\lambda| = 1$).

Còn các electron d ($\ell = 2$, m = 0; $\pm$ 1; $\pm$ 2) trong nguyên tử sẽ có các số lượng tử tương ứng là $\lambda = 0; \pm1 ; \pm2$ và $|\lambda| = 0; 1; 2$, nghĩa là các electron d sẽ ở trên các MO σ_d ($|\lambda| = 0$), π_d ($|\lambda| = 1$) và δ_d ($|\lambda| = 2$).

Theo nguyên lý Pauli, trong nguyên tử, mỗi giá trị của số lượng tử m sẽ có hai giá trị của số lượng tử m_s tương ứng với 2 electron có spin ngược chiều nhau. Cũng tương tự như vậy đối với một phân tử, nghĩa là orbital σ ($\lambda = 0$) chứa tối đa là 2 electron với các số lượng tử spin $m_s = \frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$ và kí hiệu là σ^2. Orbital π ($\lambda = 1, \lambda = -1$) số electron tối đa là 4: hai electron có spin ngược nhau ứng với $\lambda = 1$ và hai electron khác có spin ngược chiều nhau ứng với $\lambda = -1$, ta có kí hiệu π^4. Đối với orbital δ ($\lambda = 2, \lambda = -2$) cũng có thể

chứa tối đa là 4 electron, kí hiệu là δ^4, trong đó hai electron ứng với $\lambda = 2$ và hai electron ứng với $\lambda = -2$.

Những điều nói trên có thể tóm tắt trong bảng 3.7

Bảng 3.7. *Sự chuyển tương ứng electron từ các AO sang các MO*

Trong nguyên tử			Trong phân tử		
Vỏ electron bão hòa trong nguyên tử	ℓ	m	$\lvert\lambda\rvert$	λ	Nhóm electron đầy đủ trong phân tử
s^2	0	0	0	0	σ_s^2
p^6	1	0; ±1	0, 1	0, ± 1	$\sigma_p^2\pi_p^4$
d^{10}	2	0, ±1, ±2	0, 1, 2	0, ±1, ±2	$\sigma_d^2\pi_d^4\delta_d^4$

- Năng lượng của các MO

Năng lượng của các MO phụ thuộc vào loại AO và mức độ xen phủ giữa các AO đó.

Thí dụ: Các MO σ_{1s} và σ_{1s}^* có năng lượng thấp hơn nhiều so với σ_{2s} vì năng lượng của AO 1s thấp hơn nhiều so với AO 2s. Tương tự, năng lượng của AO 2s nhỏ hơn năng lượng của AO 2p nên năng lượng của MO σ_{2s} nhỏ hơn năng lượng của MO σ_{2p} và năng lượng của MO σ_{2s}^* nhỏ hơn năng lượng của MO σ_{2p}^*... Ngoài ra, hai orbital 2s hoặc hai orbital 2p thuộc các nguyên tử tham gia tổ hợp orbital σ sẽ xen phủ mạnh hơn so với các orbital 2p tham gia tạo orbital π. Do đó, năng lượng tương ứng của các orbital phân tử đó phân bố theo trật tự: $\sigma_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$

Trên cơ sở điều vừa phân tích, ta thấy năng lượng của các MO phân bố theo thứ tự tăng dần sau đây:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^* ...$$

hoặc
$$\sigma_{g1s} < \sigma_{u1s}^* < \sigma_{g2s} < \sigma_{u2s}^* < \sigma_{g2p} < \pi_{u2p} < \pi_{g2p}^* < \sigma_{u2p}^* ... \quad 3(84)$$

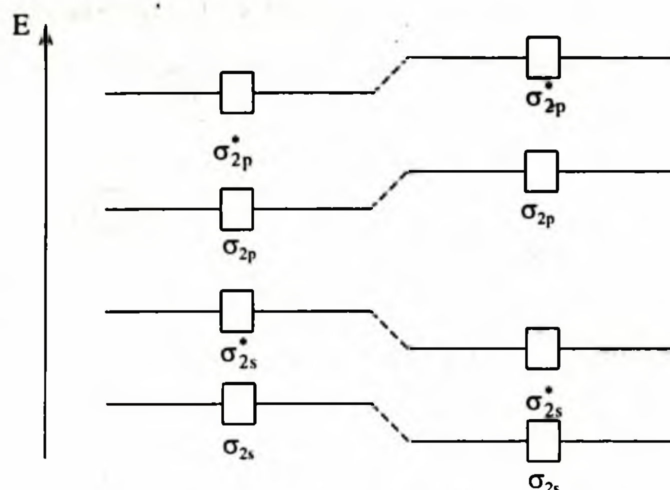
Nếu các AO 2s và 2p có năng lượng gần như nhau $E_{2s} \approx E_{2p}$ (điều kiện lai hóa bền) thì AO 2p sẽ tham gia tổ hợp với AO 2s để tạo thành MO σ_{2s} và MO σ_{2s}^*:

$$\psi_{(\sigma_{2s})} = C_1(\psi_{2s_A} + \psi_{2s_B}) + C_2(\psi_{2p_A} + \psi_{2p_B})$$

$$\psi_{(\sigma_{2s}^*)} = C_3(\psi_{2s_A} - \psi_{2s_B}) + C_4(\psi_{2p_A} - \psi_{2p_B})$$

Như vậy, là khi tạo σ_{2s} và σ_{2s}^* trong trường hợp này ngoài xen phủ giữa các AO 2s còn có sự đóng góp của xen phủ giữa các AO 2p, do đó, năng lượng của σ_{2s} và σ_{2s}^* giảm đi so

với trường hợp chỉ có xen phủ giữa các AO 2s. Nhưng cũng vì vậy mà sự xen phủ giữa các AO 2p tạo MO σ_{2p} và σ^*_{2p} sẽ bị giảm đi, nghĩa là năng lượng của σ_{2p} và σ^*_{2p} tăng lên so với trường hợp không có xen phủ giữa các AO 2s và các AO 2p. Ta có thể thấy rõ hơn điều vừa nêu qua sơ đồ năng lượng sau (hình 3.34).



Hình 3.34. *Sơ đồ năng lượng các MO* σ_{2s}, σ^*_{2s}, σ_{2p}, σ^*_{2p} :

a. $E_{2s} < E_{2p}$; *b.* $E_{2s} \approx E_{2p}$.

Kết quả là sẽ làm thay đổi trật tự năng lượng π_{2p} và σ_{2p} trong dãy 3(84), cụ thể ta có

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2p} < \sigma_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p} \ldots \quad 3(85)$$

hoặc $$\sigma_{g1s} < \sigma^*_{u1s} < \sigma_{g2s} < \sigma^*_{u2s} < \pi_{u2p} < \sigma_{g2p} < \pi^*_{g2p} < \sigma^*_{u2p} \ldots$$

Như ta đã biết, trong các chu kỳ, khi đi từ trái sang phải, sự khác nhau giữa các mức năng lượng của AO 2s và AO 2p tăng lên cho nên tương tác giữa AO 2s và AO 2p giảm đi. Thí dụ trong chu kì 2, khả năng AO 2p tham gia tổ hợp với AO 2s giảm đi từ Li đến F.

- Cấu trúc electron phân tử

Cũng như đối với nguyên tử, xác định cấu trúc electron của phân tử tức là xét đến sự phân bố electron trên các MO theo các nguyên lý vững bền: Tuân theo thứ tự năng lượng trong dãy 3(84) hoặc 3(85), nguyên lý Pauli (trên mỗi MO có thể chứa 2 electron với spin ngược nhau) và quy tắc Hund (electron có xu thế ở trạng thái độc thân) đồng thời phải chú ý rằng muốn biết phân tử có tồn tại vững bền hay không thì cần phải tính đến tổng số electron ở trên các MO liên kết và tổng số electron ở trên các MO phản kết. Tính toán và thực nghiệm cho biết cứ 1 electron trên MO phản liên kết sẽ làm mất tác dụng của một electron ở trên MO liên kết (hiệu năng lượng của chúng bằng 0). Qua đó, ta thấy số electron liên kết mà bằng số electron phản liên kết thì phân tử sẽ không được tạo thành. Vì vậy, muốn cho các nguyên tử liên kết với nhau tạo thành phân tử thì tổng số electron liên

kết (Σe_{lk}) phải lớn hơn tổng số electron phản liên kết (Σe_{plk}). Trong trường hợp này, độ bội liên kết (dblk) hoặc bậc liên kết liên kết sẽ được tính như sau:

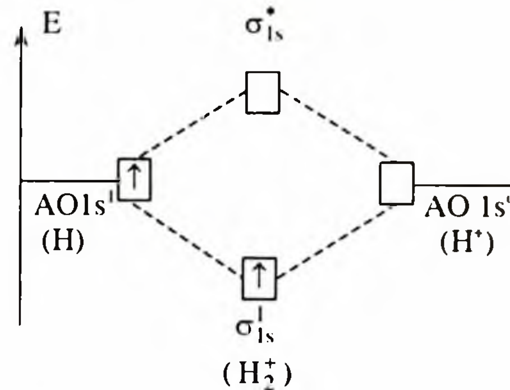
$$dblk = \frac{\sum e_{lk} - \sum e_{plk}}{2} \qquad 3(86)$$

Để tiện biểu diễn, cũng như đối với AO, mỗi MO được kí hiệu bằng một ô lượng tử □.

Trên cơ sở của những vấn đề đã được trình bày ở trên, ta xét cấu trúc electron của một số phân tử sau đây làm ví dụ:

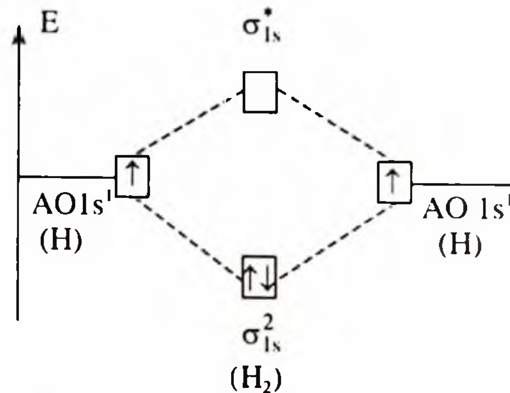
1. Ion phân tử H_2^+:

Electron duy nhất của H_2^+ chiếm MO liên kết σ_{1s}. Vì vậy, H_2^+ có thể tồn tại bền. Năng lượng liên kết của nó là 61,1 kcal/mol và cấu trúc electron sẽ là $H_2^+[\sigma_{1s}^1]$.

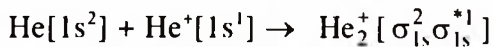


2. Phân tử H_2

Hai electron của hai nguyên tử H có thể ở trên cùng MO σ_{1s} với spin ngược nhau. Độ bội của liên kết trong phân tử H_2 là: $\frac{2-0}{2} = 1$, do đó, phân tử H_2 bền, năng lượng liên kết của H_2 bằng 103,2 kcal/mol, cấu trúc electron của nó là H_2 (σ_{1s}^2).

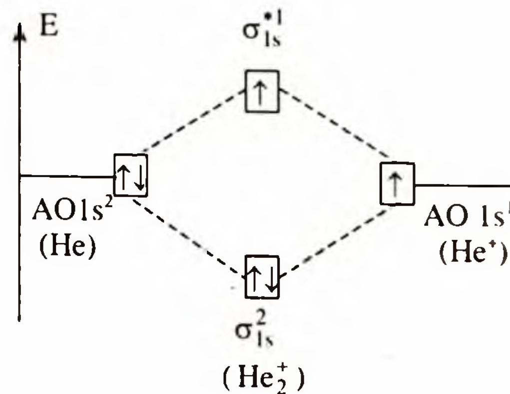


3. Ion phân tử He_2^+

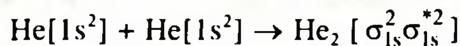


$He[1s^2] + He^+[1s^1] \rightarrow He_2^+[\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*1}]$

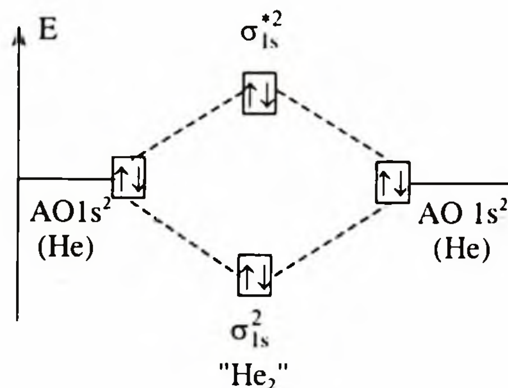
Trong He_2^+, trạng thái σ_{1s} đã bão hòa, electron thứ ba sẽ được điền vào MO σ_{1s}^*. Vậy, He_2^+ có cấu trúc electron là $He_2^+(\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*1})$. Trong He_2^+ có hai electron liên kết và 1 electron phản liên kết. Độ bội sẽ là $\frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$ và He_2^+ tồn tại bền với năng lượng liên kết là 69,2 kcal/mol.



4. "Phân tử He_2"

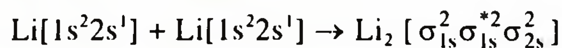


$He[1s^2] + He[1s^2] \rightarrow He_2\ [\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}]$

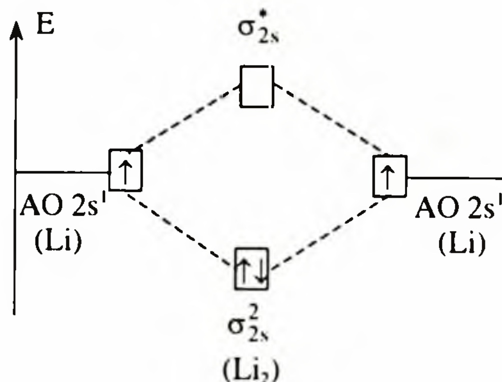


Electron thứ tư cũng có thể ở MO σ_{1s}^* nhưng có spin ngược dấu với electron thứ ba. Như vậy, đối với He_2, có hai electron liên kết và hai electron phản liên kết. Độ bội của liên kết bằng $\frac{2-2}{2} = 0$, do đó, phân tử He_2 không tồn tại.

5. Phân tử Li_2



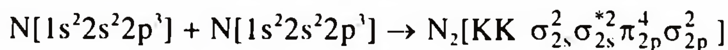
$Li[1s^2 2s^1] + Li[1s^2 2s^1] \rightarrow Li_2\ [\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2]$



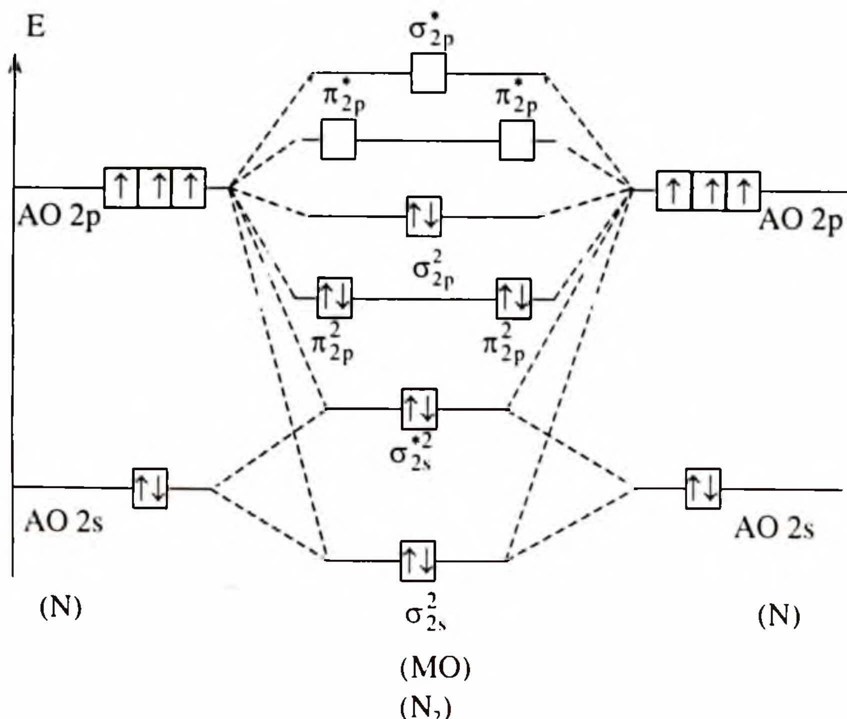
Hệ này có 6 electron, số electron liên kết là 4, số electron phản liên kết là 2. Độ bội sẽ là 1, năng lượng liên kết trong Li_2 là 25 kcal/mol. Cấu trúc electron của Li_2 có thể viết $Li_2(KK\sigma_{2s}^2)$. Mỗi chữ K biểu thị hai electron ở lớp K của mỗi nguyên tử Li không tham gia liên kết.

6. Phân tử N_2

Khi tạo thành liên kết, trong N_2 có tương tác giữa các AO 2s và AO 2p.



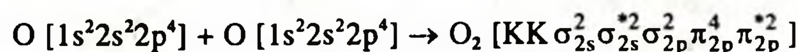
$N[1s^2 2s^2 2p^3] + N[1s^2 2s^2 2p^3] \rightarrow N_2[KK\ \sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^2]$



Độ bội liên kết là 3, độ dài liên kết R_o= 1,10 Å và năng lượng liên kết là 224,8 kcal/mol.

7. Phân tử O_2

Trong phân tử O_2 không có tương tác giữa AO 2s và 2p.



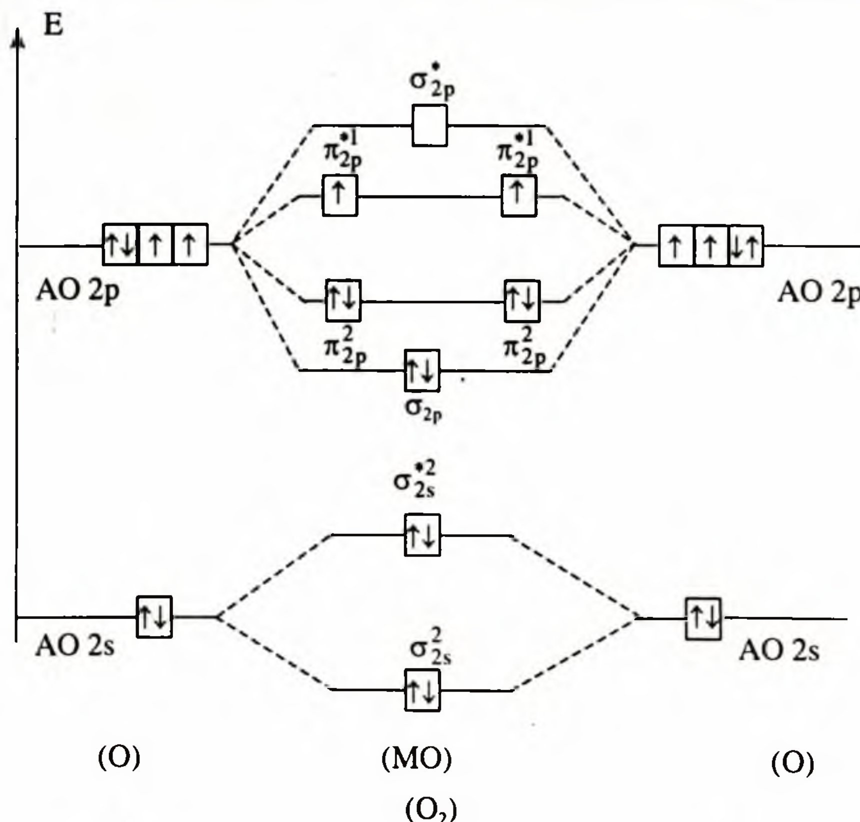
$$O\ [1s^2 2s^2 2p^4] + O\ [1s^2 2s^2 2p^4] \rightarrow O_2\ [KK\,\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^4 \pi_{2p}^{*2}]$$

Hoặc :



$$O_2\ [KK\,\sigma_{g2s}^2 \sigma_{u2s}^{*2} \sigma_{g2p}^2 \pi_{u2p}^4 \pi_{g2p}^{*2}]$$

Độ bội của liên kết là 2, độ dài liên kết là R_o = 1,21 Å và năng lượng liên kết là 118,2 Kcal/mol. Phân tử O_2 có dư 4 electron liên kết ứng với sự tạo thành 1 liên kết σ và 1 liên kết π. Trên MO π_{2p}^* chỉ mới có 2 electron, theo quy tắc Hund, 2 electron này phải có spin song song với nhau do đó, trong O_2 vẫn còn các electron tự do, nghĩa là O_2 có tính thuận từ.



Nếu tách từ MO π_{2p}^* của phân tử O_2 một electron ta sẽ được O_2^+ với độ dài liên kết là 1,12 Å.

Nếu thêm vào MO π_{2p}^* của phân tử O_2 một electron thì kết quả sẽ cho O_2^- với độ dài liên kết là 1,26 Å, bậc liên kết là $\frac{3}{2}$.

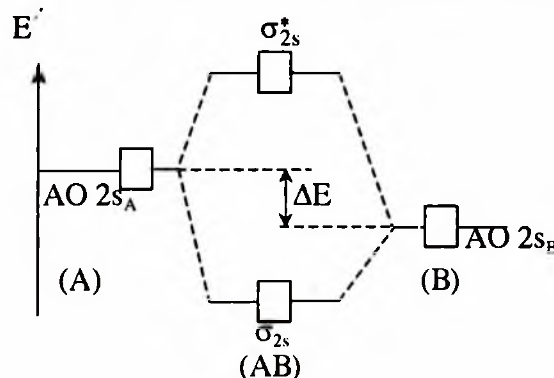
Nếu thêm 2 electron vào MO π^*_{2p} của phân tử O_2 thì ta sẽ có O_2^{2-} với độ dài liên kết là 1,49 Å và bậc liên kết là 1.

3.4.3. Phương pháp MO cho phân tử có hai nguyên tử khác nhau

Tất cả những nội dung đã trình bày trong phương pháp MO cho phân tử có hai nguyên tử giống nhau vẫn đúng cho trường hợp phân tử có hai nguyên tử khác loại.

Riêng đối với phân tử có hai nguyên tử khác nhau, các MO sẽ không có tính chất đối xứng tâm cho nên ta bỏ các kí hiệu g và u bên cạnh các MO (chỉ dùng các kí hiệu ở hàng đầu trong dãy 3(84) và 3(85).

Năng lượng của các AO cùng loại thuộc 2 nguyên tử khác nhau (thí dụ AO $2s_A$ và AO $2s_B$) sẽ khác nhau. Nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn thì AO của nó có năng lượng thấp hơn. Giả sử nguyên tố B có độ âm điện lớn hơn nguyên tố A, ta có sơ đồ năng lượng sau:



Hình 3.35. *Sơ đồ năng lượng các MO của phân tử AB ($\chi_B > \chi_A$).*

Sự khác nhau giữa các mức năng lượng ΔE của các AO càng nhiều thì tính chất ion của liên kết cộng hóa trị càng biểu hiện rõ, nghĩa là liên kết cộng hóa trị càng bị phân cực mạnh (đối với liên kết cộng hóa trị thuần túy ΔE = 0). Nếu mỗi nguyên tử A và B góp một electron để tạo thành liên kết thì cặp electron dùng chung đó sẽ lệch về phía nguyên tử B nhiều hơn vì năng lượng của MO σ_{2s} gần với năng lượng AO $2s_B$ hơn là năng lượng AO $2s_A$.

Biểu thức toán học của các MO trong trường hợp này có thể viết:

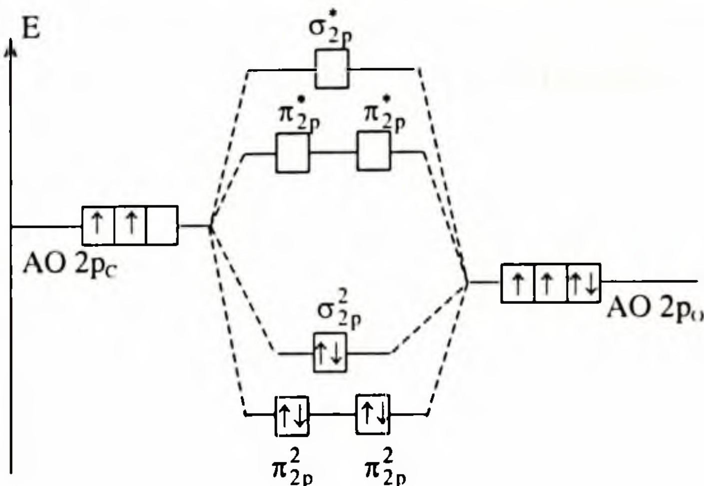
$$\psi_{lk} = N_{lk}(\psi_A + \lambda\psi_B) \quad 3(87)$$

$$\psi_{plk} = N_{plk}(\psi_A - \lambda\psi_B) \quad 3(88)$$

trong đó λ là hệ số khác 1 (λ ≠ 1) đặc trưng cho mức độ phân cực của liên kết cộng hóa trị (đối với liên kết cộng hóa trị trong phân tử có hai nguyên tử giống nhau thì λ = 1).

Thí dụ: Xét phân tử CO: $C\ [1s^2 2s^2 2p^2] + O\ [1s^2 2s^2 2p^4] \rightarrow CO\ [KK\ \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2]$

Trong phân tử CO có 6 electron liên kết tạo thành 1 liên kết σ và 2 liên kết π.



Hình 2.36. *Sơ đồ năng lượng của các MO trong phân tử CO.*

Cũng như phương pháp liên kết hóa trị, phương pháp orbital phân tử cho thấy cấu trúc electron của N_2, CO giống nhau, đó là nguyên nhân của sự giống nhau về các tính chất lý học và hóa học của N_2 và CO.

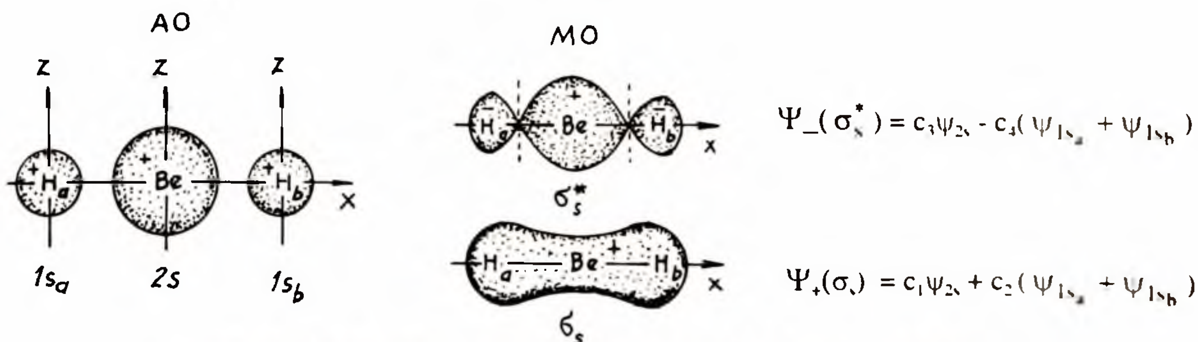
3.4.4. Ứng dụng phương pháp MO phân tử có nhiều nguyên tử

Phương pháp MO ứng dụng cho phân tử có nhiều nguyên tử, về cơ bản, cũng giống như cho phân tử có hai nguyên tử. Phân tử có 2 nguyên tử còn gọi là phân tử có 2 tâm. Phân tử có nhiều nguyên tử sẽ có nhiều tâm. Số tâm bằng số nguyên tử trong phân tử.

- Phân tử BeH_2

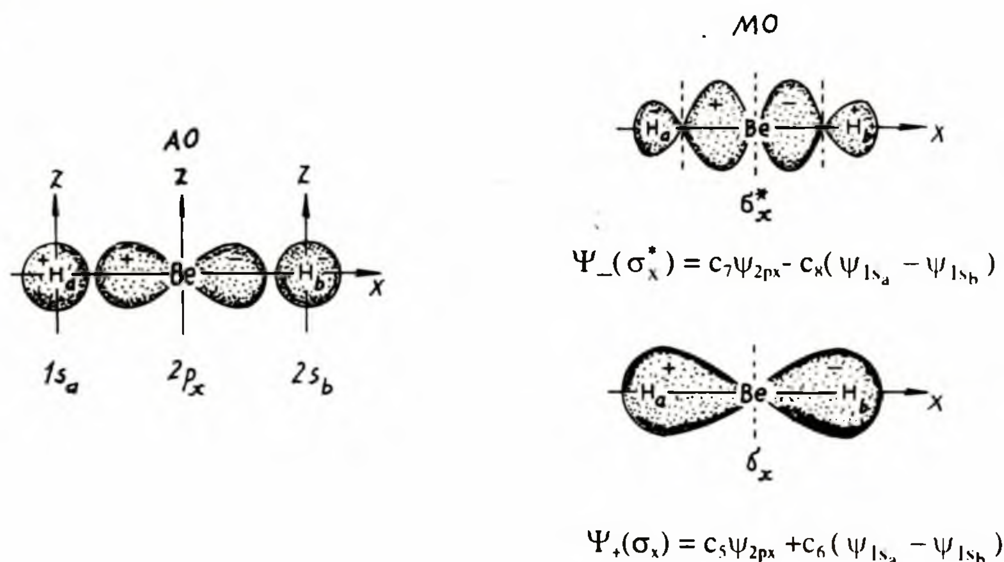
Phân tử này có 3 nguyên tử nên các MO của nó có 3 tâm. Các MO trong BeH_2 hình thành nhờ tổ hợp các AO 2s, AO 2p của nguyên tử Be và AO 1s của nguyên tử H.

Sự tổ hợp các AO 1s của hai nguyên tử H với AO 2s của nguyên tử Be sẽ tạo ra các MO ba tâm là σ_s và σ_s^*:



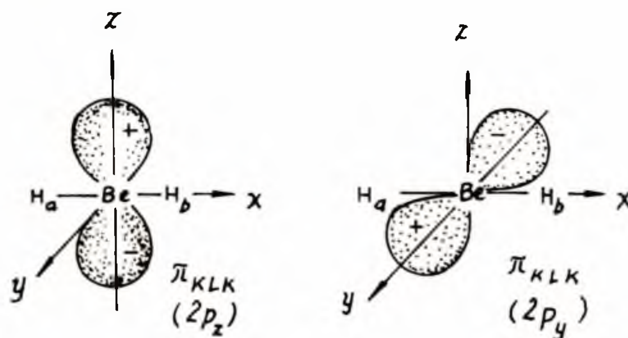
Hình 3.37. *Sơ đồ tạo thành các MO σ_s và σ_s^* của phân tử BeH_2.*

Tổ hợp AO 1s của hai nguyên tử H và AO $2p_x$ của nguyên tử Be sẽ tạo nên các MO 3 tâm σ_x và σ_x^* và chú ý rằng vì ψ_{2p_x} của Be có hai phần ngược dấu nên phải lấy $(\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b})$



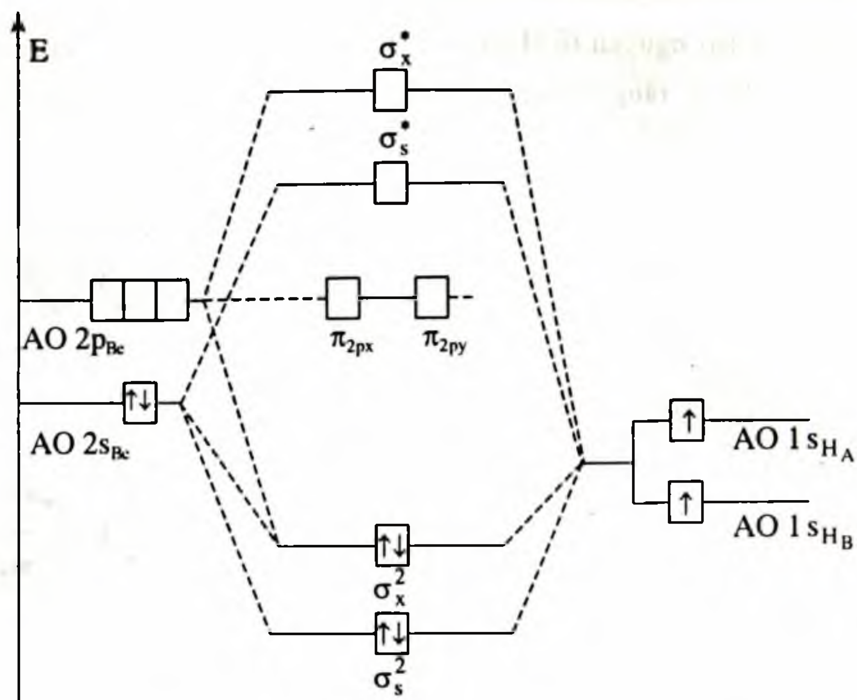
Hình 3.38. *Sơ đồ tạo thành các MO σ_x và σ_x^* của phân tử BeH_2.*

Trong nguyên tử H không có các AO có khả năng tham gia tạo MO π cho nên AO $2p_y$, AO $2p_z$ của Be không tham gia tạo liên kết hóa học. Trong BeH_2, chúng là các MO π ở trạng thái không thay đổi so với trong nguyên tử Be và được gọi là các orbital không liên kết (π_{KLK}).



Hình 3.39. *Các MO π_{KLK} trong phân tử BeH_2.*

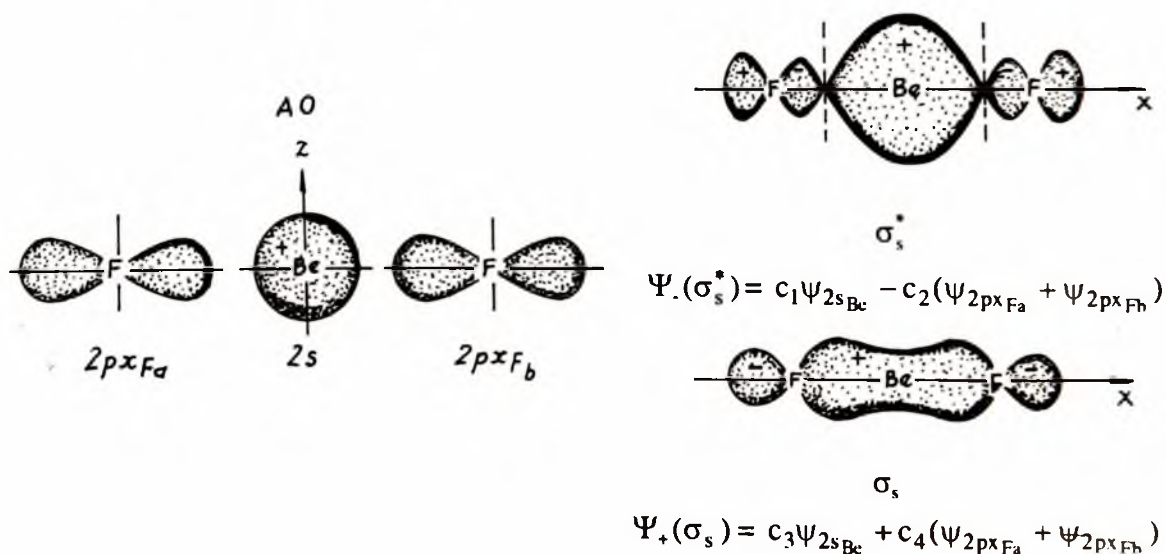
Sơ đồ các mức năng lượng của các MO trong phân tử BeH_2 có thể biểu diễn sau đây, cần chú ý rằng năng lượng của các AO của H thấp hơn năng lượng của các AO Be (vì $\chi_H > \chi_{Be}$) bốn electron hóa trị trong BeH_2 được phân bố trên các MO σ_s và σ_x: BeH_2 $(\sigma_s^2\sigma_x^2)$



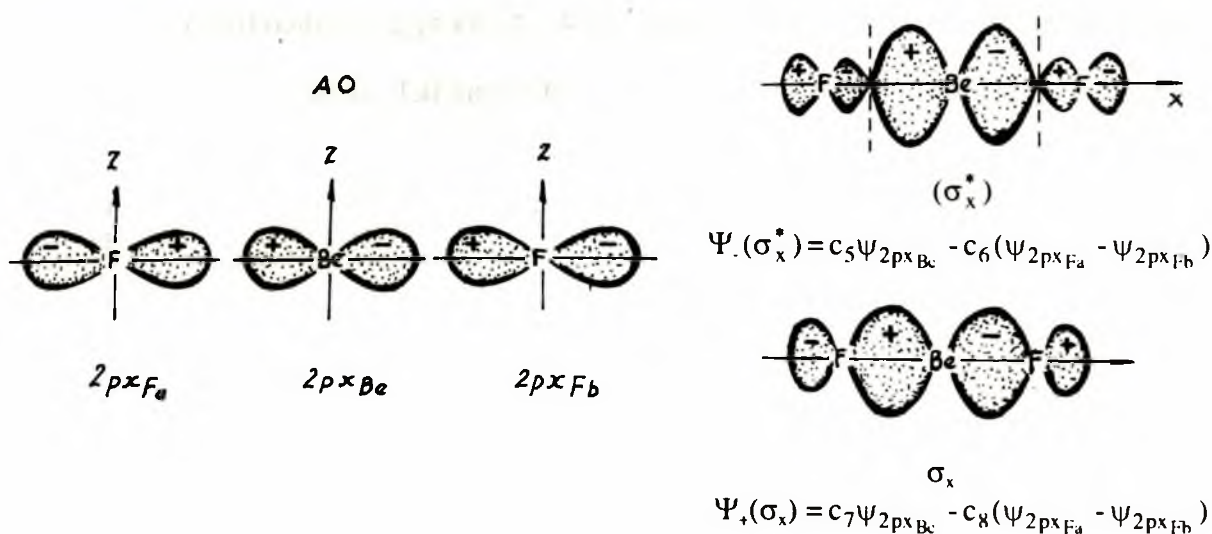
Hình 3.40. *Sơ đồ năng lượng của các MO trong phân tử BeH_2.*

- Phân tử BeF_2:

Sự tổ hợp các AO 2s và $2p_x$ của nguyên tử Be và $2p_x$ của hai nguyên tử F tạo thành các MO σ_s, σ_s^* (hình 3.41) và σ_x , σ_x^* (hình 3.42).



Hình 3.41. *Sơ đồ tạo thành MO σ_s và σ_s^* trong BeF_2.*

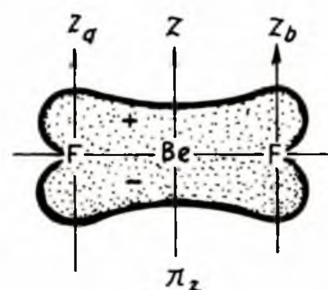


$$\Psi_-(\sigma_x^*) = c_5\psi_{2px_{Be}} - c_6(\psi_{2px_{Fa}} - \psi_{2px_{Fb}})$$

$$\Psi_+(\sigma_x) = c_7\psi_{2px_{Be}} - c_8(\psi_{2px_{Fa}} - \psi_{2px_{Fb}})$$

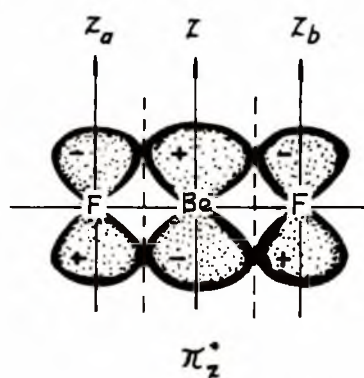
Hình 3.42. *Sơ đồ tạo thành MO σ_x và σ_x^* trong BeF_2.*

Sự tổ hợp các AO: $2p_y$, $2p_z$ của Be với $2p_y$, $2p_z$ của hai nguyên tử F sẽ được 2 MO π (π_y, π_z - hình 3.43), 2 MO π^* (π_y^*, π_z^* - hình 3.44) và 2 MO π không liên kết (hình 3.45).



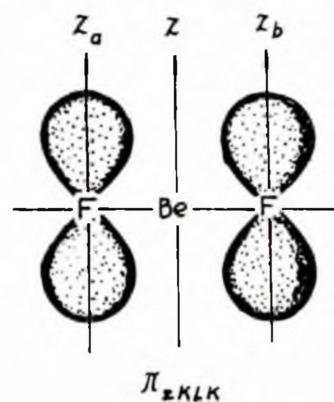
$$\Psi(\pi_z) = c_9\psi_{2pz_{Be}} + c_{10}(\psi_{2pz_{Fa}} + \psi_{2pz_{Fb}});$$

Hình 3.43. *MO π_{LK} 3 tâm trong BeF_2.*



$$\Psi(\pi_z^*) = c_{11}\psi_{2pz_{Be}} - c_{12}(\psi_{2pz_{Fa}} + \psi_{2pz_{Fb}})$$

Hình 3.44. *MO π^*_{PLK} 3 tâm trong BeF_2.*

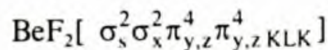


$$\Psi(\pi_{zKLK}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2pz_{Fa}} - \psi_{2pz_{Fb}})$$

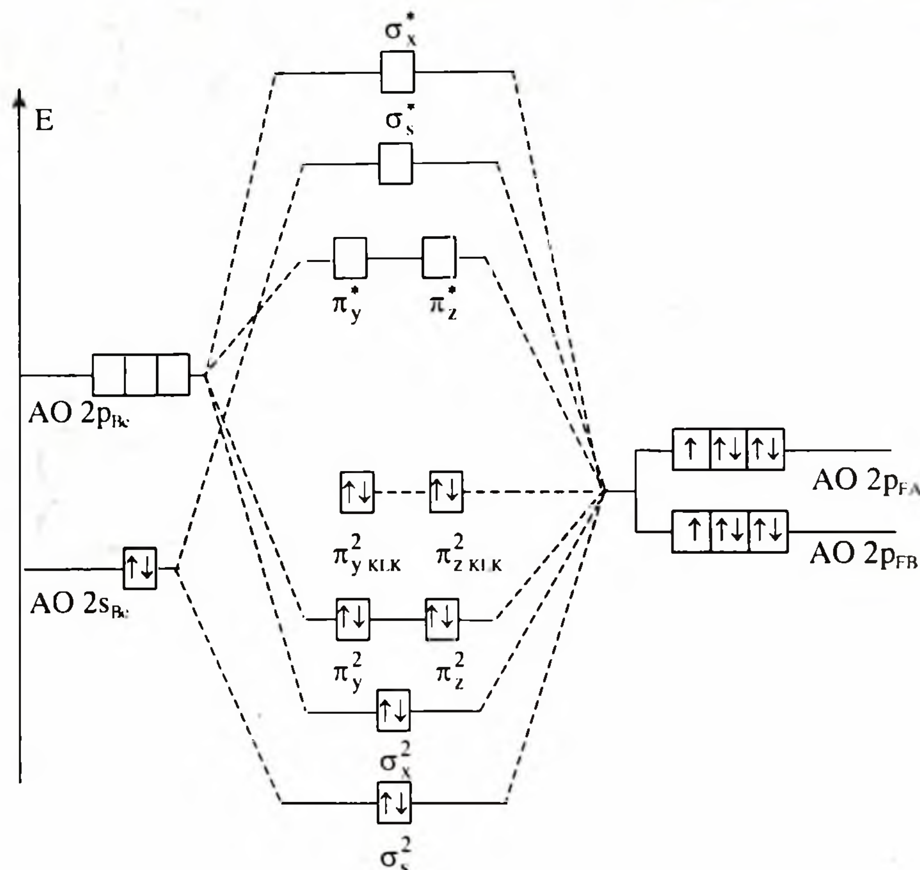
Hình 3.45. *MO π_{KLK} 3 tâm trong BeF_2.*

Tương tự như vậy ta có thể biểu diễn các MO π_y, π_y^* và π_{KLK} dọc theo trục y.

Như vậy, sự phân bố electron hóa trị trên các MO trong BeF_2 sẽ là:



$BeF_2[\ \sigma_s^2\sigma_x^2\pi_{y,z}^4\pi_{y,z\,KLK}^4\ ]$



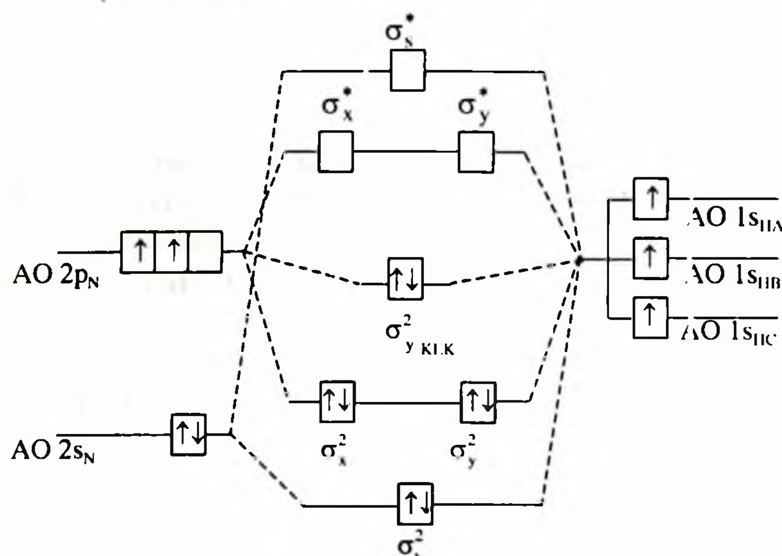
Hình 3.46. *Sơ đồ năng lượng của các MO trong phân tử BeF_2*

Các phân tử CO_2, CS_2, N_2O, NO_2^+ có cấu trúc tương tự như BeF_2.

-Phân tử NH_3

Như ta đã biết, trong phân tử NH_3, nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^3, trong đó có ba orbital lai hóa sp^3, trong đó có 3 orbital lai hóa sp^3 của N tham gia tạo 3 liên kết σ với 3 nguyên tử H, còn orbital lai hóa sp^3 thứ tư chứa cặp electron không chia.

Trong phương pháp MO điều đó sẽ ứng với sự phân bố electron trên ba MO σ_x, σ_y và σ_{zKLK} và cấu trúc electron của NH_3 sẽ là $[\ \sigma_s^2\sigma_x^2\sigma_y^2\sigma_{z\,KLK}^2\ ]$

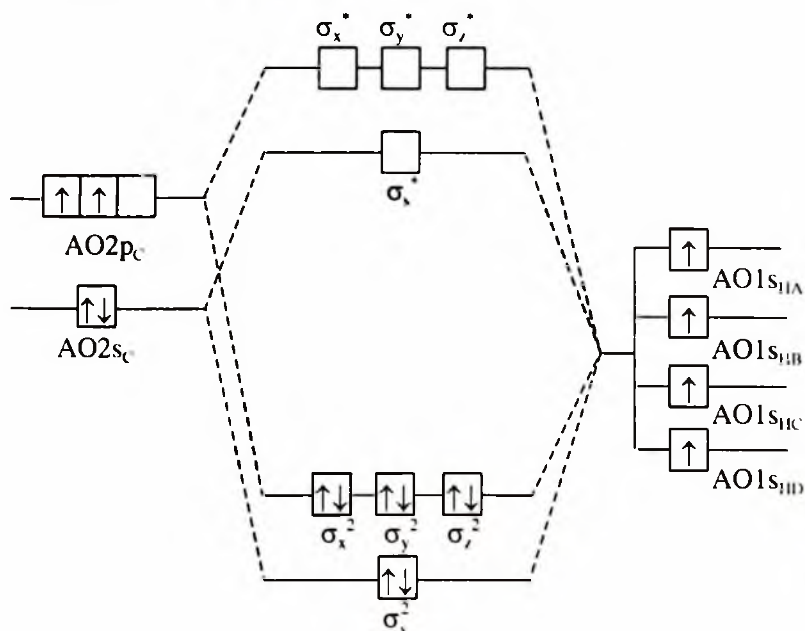


Hình 3.47. *Sơ đồ năng lượng của các MO trong phân tử NH_3.*

- *Phân tử CH_4*

Trong sự hình thành liên kết hóa học của CH_4 có các AO 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ của C và AO 1s của 4 nguyên tử H tham gia: Tổ hợp AO 2s của C với AO 1s σ_s và σ_s^*. Tổ hợp các AO $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ của C với AO 1s của 4 nguyên tử H sẽ cho 3 MO σ là σ_x, σ_y, σ_z và 3MO σ^* là $\sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*$.

Sự phân bố 8 electron hóa trị (4 electron của C và 4 electron của 4H) trên các MO liên kết sẽ cho cấu trúc electron CH_4 [$\sigma_s^2\sigma_x^2\sigma_y^2\sigma_z^2$]



Hình 3.48. *Sơ đồ năng lượng của các MO trong phân tử CH_4.*

3.4.5. Phương pháp Hückel

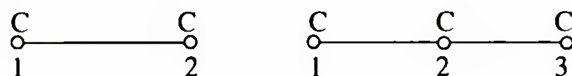
3.4.5.1. Bài toán

Giải bài toán cho hệ nhiều electron là một việc rất khó khăn cho nên trong những trường hợp đối với các phân tử phức tạp thí dụ như các phân tử hydrocacbon không no (có liên kết π), Hückel đã áp dụng phương pháp MO cho các electron tạo liên kết π không định cư còn gọi là phương pháp gần đúng electron π. Trong đó, từ bài toán tổng quát cho hệ gồm N electron của phân tử, người ta tách ra bài toán chỉ xác định các hàm sóng và các mức năng lượng tương ứng của các electron π, bỏ qua tương tác giữa các liên kết σ và π. Việc làm đó dựa vào lập luận rằng nhiều tính chất của các phân tử như các mức năng lượng quang học, độ phân cực, tính chất hóa học, lực tương tác giữa các phân tử,...chủ yếu là do các electron π quyết định.

Trong phương pháp Hückel , người ta giả thiết rằng:

- Tích phân trao đổi (cộng hưởng) đối với các hàm sóng không phụ thuộc hai nguyên C kề nhau sẽ bằng không.

Thí dụ: $H_{13} = H_{31} = 0$.



- Đối với hai nguyên tử C kề nhau (thí dụ 1 và 2, 2 và 3) thì các tích phân Coulomb sẽ như nhau: $H_{11} = H_{22} = \alpha$ và các tích phân trao đổi cũng như nhau: $H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = \beta$.

- Tất cả các tích phân xen phủ bằng không:

$$S_{12} = S_{21} = S_{23} = S_{32} = S_{13} = S_{31} = 0$$

Trước tiên ta xét sự gần đúng electron π đối với phân tử etylen $CH_2 = CH_2$, trong đó, hai nhóm CH_2 được nối với nhau bằng liên kết đôi, mỗi nguyên tử C đóng góp 1 electron để tạo liên kết π. Đối với hệ 2 electron π này ta áp dụng hệ phương trình:

$$\begin{cases}(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 = 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 = 0\end{cases} \quad 3(89)$$

Để ý đến các giả thiết trên: $H_{11} = H_{22} = \alpha$; $H_{12} = H_{21} = \beta$; $S_{21} = S_{12} = 0$ và điều kiện chuẩn $S_{11} = S_{22} = 1$, ta viết hệ phương trình 3(59) ở dạng:

$$\begin{cases}(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - E)C_2 = 0\end{cases} \quad 3(90)$$

Nếu chia hai vế của hệ phương trình này cho β và đặt

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x \quad 3(91)$$

thì 3(90) sẽ trở thành:

$$\begin{cases} xC_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + xC_2 = 0 \end{cases} \qquad 3(92)$$

Muốn cho các nghiệm C_1 và C_2 khác không thì định thức của hệ phương trình 3(92) phải bằng không, nghĩa là:

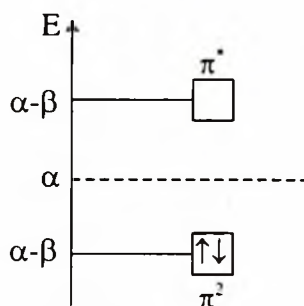
$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{hoặc } x^2 - 1 = 0 \text{ và do đó}$$

x = + 1 và x= -1. Đem thay các giá trị này của x vào 3(91) ta có:

$$x = -1 \rightarrow E_1 = \alpha + \beta \qquad 3(93)$$

$$x = +1 \rightarrow E_2 = \alpha - \beta \qquad 3(94)$$

Tích phân Coulomb α là năng lượng của electron trong các nguyên tử C biệt lập. Ta nhận được các giá trị năng lượng của các electron π trong C_2H_4. Như ta đã biết, tích phân trao đổi $\beta < 0$ nên $E_1 < \alpha$. Vậy E_1 là năng lượng của orbital π liên kết và $E_2 > \alpha$ là năng lượng của orbital π^* phản liên kết. Ở trạng thái cơ bản, hai electron π trong phân tử C_2H_4 sẽ ở trên MO π với năng lượng E_1. Điều đó có thể biểu diễn bằng sơ đồ năng lượng như ở hình 3.49:



Hình 3.49. *Sơ đồ năng lượng các MO π trong phân tử C_2H_4.*

Ứng với hai mức năng lượng đó sẽ có hai hàm sóng được xác định bằng cách tìm các hệ số C_1 và C_2 trong biểu thức 3(55):

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

trong đó ψ là MO π hoặc MO π^*, ψ_1 và ψ_2 là các AO 2p đã biết trong các nguyên tử C_1 và C_2.

Đối với MO , ta thay x = -1 vào 3(92) sẽ được:

$$C_1 = C_2 \qquad \text{hoặc} \qquad \frac{C_1}{C_2} = 1 \qquad 3(95)$$

Muốn xác định giá trị tuyệt đối của C_1 và C_2 ta ứng dụng điều kiện chuẩn hóa của ψ:

$$\int \psi^2 dv = \int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)^2 dv = 1 \qquad 3(96)$$

$$= C_1^2 \int \psi_1^2 dv + 2C_1C_2 \int \psi_1\psi_2 dv + C_2 \int \psi_2^2 dv = 1$$

ψ_1 và ψ_2 cũng là các hàm chuẩn hóa nên:

$\int \psi_1^2 dv = 1$, $\int \psi_2^2 dv = 1$; còn tích phân xen phủ $S_{12} = \int \psi_1\psi_2 dv = 0$ (theo giả thiết của phương pháp Hückel).

Vậy, 3(96) trở thành: $$C_1^2 + C_2^2 = 1 \qquad 3(97)$$

Từ 3(95) và 3(97) ta sẽ tìm được $C_1 = C_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}$ và hàm sóng của orbital liên kết có dạng:

$$\psi(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \qquad 3(98)$$

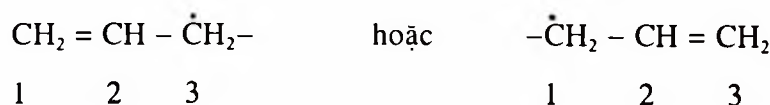
Tương tự, nếu thay x = 1 vào 3(92) ta sẽ có:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad C_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

và hàm sóng của orbital phản liên kết sẽ là:

$$\psi(\pi^*) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \qquad 3(99)$$

Bây giờ ta sẽ khảo sát hệ phức tạp hơn là gốc tự do alin. Công thức của alin có thể biểu diễn:



Điều đó chứng tỏ rằng liên kết π không định cư. Trong alin có 3 electron π. Hàm sóng của electron π được xác định bằng biểu thức:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 \qquad 3(100)$$

trong đó ψ_1, ψ_2, ψ_3 là hàm sóng electron π trong các nguyên tử C. Từ 3(61), ta suy ra hệ phương trình thế kỷ cho các trường hợp này là:

$$\begin{cases} (H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + (H_{13} - ES_{13})C_3 = 0 \\ (H_{21} - S_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + (H_{23} - ES_{23})C_3 = 0 \\ (H_{31} - S_{31})C_1 + (H_{32} - ES_{32})C_2 + (H_{33} - ES_{33})C_3 = 0 \end{cases} \qquad 3(101)$$

Xác định các mức năng lượng E:

Ứng dụng 3 giả thiết trong phương pháp Hückel:

$H_{13} = H_{31} = 0;$

$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha; H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = \beta$

$S_{12} = S_{21} = S_{13} = S_{31} = S_{23} = S_{32} = 0$

và điều kiện chuẩn hóa của các hàm sóng ψ_1, ψ_2, ψ_3

$S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$

Do đó, hệ phương trình 3(101) còn lại:

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0 \\ \beta C_2 + (\alpha - E)C_3 = 0 \end{cases} \quad 3(102)$$

Ta cũng chia hai vế của hệ phương trình 3(102) cho β và dùng biểu thức 3(91) sẽ được:

$$\begin{cases} xC_1 + C_2 = 0 \\ C_1 + xC_2 + C_3 = 0 \\ C_2 + xC_3 = 0 \end{cases} \quad 3(103)$$

Muốn cho C_1, C_2, C_3 khác không cần phải thỏa mãn điều kiện:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

hay $x(x^2 - 1) - x = x^3 - 2x = x(x^2-2) = 0$

do đó: $x_1 = 0;$ $x_2 = -\sqrt{2};$ $x_3 = \sqrt{2}$

(khi tính các định thức, ta nhân từng phần tử của hàng thứ nhất với các phần phụ đại số tương ứng rồi đem cộng đại số các tích đã tìm được. Chú ý rằng các phần tử thứ lẻ 1, 3, 5,...thì tích tương ứng của nó mang dấu (+), còn các phần tử thứ chẵn thì tích tương ứng của chúng có dấu(-)

Thay các giá trị của x vừa tìm được vào 3(91), ta có:

Khi $x_1 = 0 \rightarrow E_1 = \alpha$

$x_2 = -\sqrt{2} \rightarrow E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta$

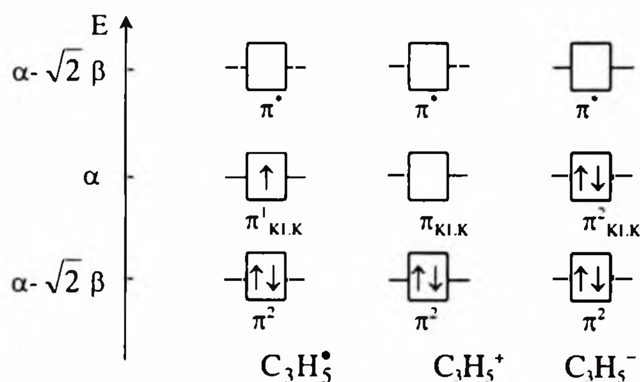
$x_3 = +\sqrt{2} \rightarrow E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$

Qua đó ta thấy: E_1 không chứa tích phân trao đổi β. Năng lượng của electron ở trên orbital phân tử tương ứng với E_1 giống như năng lượng của electron trong các nguyên tử C biệt lập, còn tích phân Coulomb α biểu thị năng lượng của electron khi không có liên kết hóa học. Orbital như vậy gọi là orbital không liên kết. Electron ở trên orbital này, theo phương pháp Hückel sẽ không ảnh hưởng đến độ bền của liên kết hóa học trong phân tử (tuy nhiên, trên thực tế, khi ở trên orbital đó, electron sẽ góp phần vào năng lượng liên kết nhưng không lớn và có thể bỏ qua).

E_2 có giá trị thấp nhất (vì $\beta < 0$) ứng với MO π liên kết.

E_3 có giá trị cao nhất (vì $\beta < 0 \rightarrow -\sqrt{2}\,\beta > 0$) ứng với orbital phản liên kết.

Sơ đồ các mức năng lượng electron π và các orbital phân tử tương ứng trong gốc tự do alin $C_3H_5^\bullet$ và các ion của nó là $C_3H_5^+$, $C_3H_5^-$ được biểu diễn ở hình 3.50.



Hình 3.50. *Sơ đồ năng lượng các MO π trong $C_3H_5^\bullet$, $C_3H_5^+$ và $C_3H_5^-$.*

Trong $C_3H_5^\bullet$ trung hòa có 2 electron trên MO liên kết π và 1 electron trên MO không liên kết π_{klk}

Trong ion $C_3H_5^+$(do tách 1 electron ở orbital π_{KLK} trong $C_3H_5^\bullet$ sinh ra) chỉ có 2 electron trên π_{LK}

Trong ion $C_3H_5^-$ (do thêm 1 electron vào π_{KLK} của $C_3H_5^\bullet$ sinh ra) có 2 electron ở π_{LK} và 2 electron ở π_{KLK}.

Xác định các hàm sóng ψ (xác định các hệ số C_i)

Tương tự như 3(97) ta cũng có thể tìm được:

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1 \qquad 3(104)$$

- Trường hợp không liên kết: thay x = 0 vào 3(103) và sử dụng biểu thức 3(104) ta sẽ có:

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad C_2 = 0, \qquad C_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Thay các giá trị của các hệ số này vào 3(100) ta sẽ được:

$$\psi(\pi_{KLK}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3 \qquad 3(105)$$

Từ biểu thức này ta thấy rằng đám mây electron π_{KLK} tập trung ở gần các hạt nguyên tử C_1 và C_3 (vì ψ_2 không có mặt trong biểu thức 3(105).

- Đối với trường hợp liên kết, thay $x = -\sqrt{2}$ vào 3(103) và kết hợp với 3(104) ta có:

$$C_1 = C_3 = \frac{1}{2}, \qquad C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Và đem thay các giá trị của các hệ số này vào 3(103) ta sẽ được MO π liên kết:

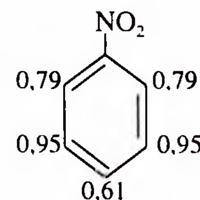
$$\psi(\pi) = \frac{1}{2}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_3 \qquad 3(106)$$

3.4.5.2. Mật độ electron π, bậc liên kết và chỉ số hóa trị tự do

Dựa vào kết quả của bài toán trong phương pháp Hückel ta có thể xác định được 3 đại lượng có ý nghĩa rất lớn trong hóa học hữu cơ hiện đại, đó là mật độ electron π, bậc liên kết (độ bội) và chỉ số hóa trị tự do.

- Mật độ electron π

Mật độ electron π là đại lượng đặc trưng cho sự có mặt của electron π không định cư ở nguyên tử khảo sát và được ghi bằng số bên cạnh nguyên tử. Đại lượng đó có giá trị càng lớn thì nguyên tử tích điện âm càng nhiều. Tính chất này sẽ định hướng sự biến đổi của phân tử khi nó tương tác với các tiểu phân tích điện, nghĩa là giải thích được khả năng phản ứng của các hợp chất hữu cơ.



Thí dụ: Trong phân tử tử nitrobenzen, các nguyên tử C ở vị trí mêta sẽ có mật độ electron π lớn nhất (0,95). Vì vậy, khi nitro hóa bằng ion NO_2^+ thì NO_2^+ sẽ chiếm vị trí mêta với ưu thế hơn so với các vị trí ortho và para.

Như vậy, cơ học lượng tử đã giải thích được tại sao khi nitro hóa benzen chủ yếu nhận được meta-nitrobenzen.

Mật độ electron π được tính như sau:

Theo ý nghĩa vật lý của hàm sóng, mật độ xác suất gặp electron trên MO π: $\psi_j = \sum_r C_{jr}\psi_r$ sẽ là: $\psi_j^2 = \sum_r C_{jr}^2\psi_r^2$

trong đó: ψ_j là hàm sóng phân tử được tổ hợp từ các orbital nguyên tử ψ_r;

C_{jr} là hệ số của hàm sóng nguyên tử ψ_r trong biểu thức ψ_j.

Khi các electron ở trên MO ψ_j thì C_{jr}^2 chính là phần mật độ điện tích electron π tại nguyên tử r.

Nếu lấy tổng mật độ điện tích đó theo tất cả các orbital j chứa n_j electron π thì sẽ được tổng mật độ điện tích electron π (còn gọi là mật độ electron π) tại nguyên tử r là q_r:

$$q_r = \sum_j n_j C_{jr}^2 \qquad 3(107)$$

Vận dụng biểu thức 3(107) ta tính mật độ electron π q_r ở các nguyên tử cacbon 1 và 2 (q_1 và q_2) trong C_2H_4 và ở các nguyên tử cacbon 1, 2 và 3 (q_1, q_2 và q_3) trong $C_3H_5^{\bullet}$.

Trong C_2H_4, như ta đã biết có 2 electron ($n_j = 2$) trên MO $\psi_j = \psi(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$ (như đã tìm được ở 3(98)), trong đó, các hệ số C_{jr} của các AO ψ_1 và ψ_2 thuộc các nguyên tử cacbon 1 và 2 bằng nhau: $C_{j1} = C_{j2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Đem thay các giá trị đó của C_{jr} và n_j vào 3(107) ta có:

$$q_1 = q_2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

Trong $C_3H_5^{\bullet}$, từ các biểu thức 3(105) và 3(106) ta thấy rằng các AO ψ_1 và ψ_3 của các nguyên tử cacbon 1 và 3 đều tham gia tạo MO $\psi_j = \psi(\pi_{KLK})$ và $\psi_j = \psi(\pi)$.

Trong 3(105) các hệ số C_{jr} được các AO ψ_1 và ψ_3 thuộc các nguyên tử cacbon 1 và 3 sẽ là $C_{j1} = C_{j3} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. MO π_{KLK} này chỉ chứa 1 electron ($n_j = 1$).

Trong 3(106), các hệ số C_{jr} của các AO ψ_1 và ψ_3 thuộc các nguyên tử cacbon 1 và 3 sẽ là $C_{jr} = C_{j3} = \frac{1}{2}$ MO π này chứa 2 electron ($n_j = 2$).

Đem các giá trị vừa phân tích thay vào 3(107) ta có:

$$q_1 = q_3 = 1.\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 2.\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

Còn AO ψ_2 của nguyên tử cacbon thứ hai với hệ số $C_{j2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ chỉ tham gia tạo $\psi(\pi)$ chứa 2 electron ($n_i = 2$) nên ta có: $q_2 = 2.\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$.

- *Bậc liên kết*

Ta đã biết rằng bậc (độ bội) liên kết là 1, 2, 3 thì sẽ có các liên kết tương ứng là đơn, đôi, ba. Bậc liên kết càng cao thì liên kết càng bền.

Bây giờ ta có thể đánh giá bậc liên kết về mặt định lượng. Trước tiên, ta xét bậc liên kết π và sau đó sẽ tính bậc liên kết toàn phần bằng bậc liên kết π cộng với 1 (bậc của liên kết σ).

Bậc liên kết π kí hiệu là P_{rs} đặc trưng cho mật độ điện tích electron của liên kết và được xác định bằng biểu thức:

$$P_{rs} = \sum_j n_j C_{jr} . C_{js} \qquad 3(108)$$

trong đó C_{jr} và C_{js} là các hệ số của các AO thuộc 2 nguyên tử r và s kề nhau tạo nên MO liên kết j (tức là tạo liên kết π); n_j là số electron trên MO liên kết đó.

Thí dụ:

- *Trong phân tử C_2H_4* có 1 MO liên kết $\psi_j = \psi(\pi)$ chứa 2 electron ($n_j = 2$). Trong biểu thức $\psi(\pi)$ các hệ số của các AO thuộc hai nguyên tử cacbon 1 (r = 1) và 2(s = 2) là $C_{j1} = C_{j2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Vậy, theo 3(108) ta có:

$$P_{12} = 2(\frac{1}{\sqrt{2}} . \frac{1}{\sqrt{2}}) = 1$$

- *Đối với gốc tự do alin* $C_3H_5^\bullet$, từ biểu thức MO liên kết $\psi(\pi)$ 3(106) ta thấy:

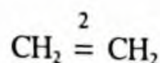
$$C_{j1} = C_{j3} = \frac{1}{2}, \quad C_{j2} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Trên MO liên kết đó có 2 electron ($n_j = 2$), do đó, bậc liên kết π giữa hai nguyên tử cacbon 1 và 2 hoặc giữa 2 và 3 sẽ có giá trị như nhau:

$$P_{12} = P_{23} = 2.(\frac{1}{2} . \frac{1}{\sqrt{2}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$$

Vậy, bậc liên kết toàn phần trong C_2H_4 và $C_3H_5^\bullet$ kí hiệu là P tương ứng sẽ là:

$P = P_{12} + 1 = 1+1 = 2$ $\qquad$ $P = P_{12}$ (hoặc P_{23}) + 1 = 0,707 + 1 = 1,707



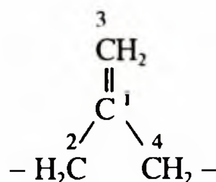


- *Chỉ số hóa trị tự do*

Chỉ số hóa trị tự do của một nguyên tử được tính theo công thức:

$$\left.\begin{aligned} F &= N_{max} - N_r \\ N_r &= \sum P_{rs} \end{aligned}\right\} \qquad 3(109)$$

Trong đó, F là chỉ số hóa trị tự do của nguyên tử, N_{max} là giá trị cực đại bậc của liên kết π mà nguyên tử cacbon có thể tham gia tạo thành. Người ta đã chọn N_{max} = 1,732 là bậc của liên kết π trong gốc trimetylen metan mà nguyên tử C^1 tham gia:



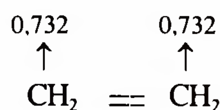
Còn N_r là tổng các bậc liên kết của tất cả các liên kết π mà nguyên tử *r* tham gia tạo thành.

Ứng dụng 3(109) và các giá trị bậc liên kết π đã tìm được cho C_2H_4 và $C_3H_5^{\bullet}$ ta có thể tính được chỉ số hóa trị tự do của các nguyên tử C trong các tiểu phần đó.

Trong C_2H_4, các nguyên tử C 1 và 2 chỉ tham gia tạo một liên kết π với bậc liên kết là $N_r = P_{12} = 1$ nên F của các nguyên tử đó sẽ bằng:

$$F = 1,732 - 1 = 0,732.$$

Chỉ số F được ghi ở đầu mũi tên cạnh các nguyên tử C:

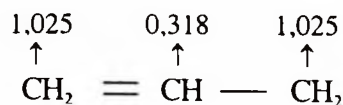


Trong $C_3H_5^{\bullet}$, cũng tính tương tự ta có chỉ số F của các nguyên tử C 1 và 3 bằng nhau và bằng: F = 1,732 - 0,707 = 1,025

Riêng đối với nguyên tử C thứ 2, vì nó tham gia vào 2 liên kết π nên:

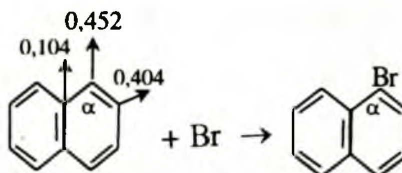
$$F = 1,732 - (0,707 + 0,707) = 0,318$$

Ta có:



Chỉ số hóa trị tự do đặc trưng cho khả năng phản ứng của nguyên tử trong phân tử với các nguyên tử trung hòa hoặc với các gốc tự do. Nguyên tử nào trong phân tử có chỉ số hóa trị tự do càng lớn thì phản ứng kết hợp sẽ xảy ra ưu tiên hơn ở nguyên tử đó.

Thí dụ: Khi thực hiện phản ứng brom hóa naphtalen thì sản phẩm thu được sẽ là α-bromnaphtalen.



Điều đó có thể giải thích là do chỉ số hóa trị tự do của nguyên tử C ở vị trí α trong naphtalen có giá trị lớn hơn cả (F = 0,452).

3.5. SO SÁNH HAI PHƯƠNG PHÁP VB VÀ MO

Ta so sánh hai phương pháp liên kết hóa trị (VB) và phương pháp orbital phân tử (MO) thông qua phân tử H_2 gồm có 2 proton và 2 electron.

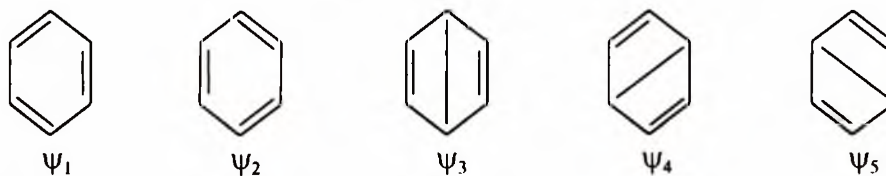
Trong phương pháp VB, tính chất của 2 electron được khảo sát đồng thời, còn trong phương pháp MO thì được khảo sát riêng biệt từng electron một.

Sự khảo sát đồng thời cặp electron trong trường của 2 hạt nhân dẫn đến hàm sóng của hệ như ta đã biết.

$$\psi = \underbrace{\psi_A(1)\psi_B(2)}_{\psi_{II}} + \underbrace{\psi_A(2)\psi_B(1)}_{\psi_I} \qquad 3(110)$$

(bỏ qua các hệ số C_1 và C_2), trong đó ψ_I mô tả sự có mặt đồng thời của electron 1 trong trường hạt nhân A, electron 2 có mặt trong trường hạt nhân B tức là ứng với sơ đồ hóa trị $H_A(1) + H_B(2)$, còn ψ_{II} mô tả sự có mặt của electron 2 trong trường hạt nhân A, electron 1 trong trường hạt nhân B, hay nói khác đi là ψ_{II} ứng với sơ đồ hóa trị $H_A\,(2) + H_B\,(1)$.

Tương tự, đối với phân tử benzen có 5 sơ đồ hóa trị ứng với 5 hàm sóng:



Hàm sóng hỗn hợp sẽ là:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 + C_5\psi_5 \qquad 3(111)$$

Tổng quát: nếu phân tử có nhiều sơ đồ hóa trị thì trạng thái của phân tử được xác định bằng hàm sóng:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + ... + C_i\psi_i + ... = \Sigma\, C_i\psi_i \qquad 3(112)$$

trong đó, mỗi số hạng $C_i\,\psi_i$ tương ứngvới 1 sơ đồ hóa trị.

Các biểu thức 3(110), 3(111) và 3(112) phản ánh nội dung của phương pháp chồng chất sơ đồ hóa trị (nguyên lý chồng chất các trạng thái). Theo phương pháp này, ta có thể phân tích hàm sóng của phân tử theo nhiều phương án khác nhau.

Thí dụ: Đối với phân tử H_2 có 2 phương án, đối với phân tử benzen có 5 phương án...

Phương pháp chồng chất sơ đồ hóa trị thực chất chỉ là phương tiện toán học thuận lợi cho việc tính toán mà không mang ý nghĩa vật lý nào cả vì sự phân bố thực của các electron trong một phân tử chỉ ứng với một trạng thái duy nhất với năng lượng hoàn toàn xác định. Vì vậy, không nên hiểu là có 2 dạng phân tử H_2, 5 dạng phân tử benzen...Nhưng nếu trong 3(112) bỏ đi các số hạng $C_i\psi_i$ tức là bỏ đi một số sơ đồ hóa trị có thể, thì hàm sóng của phân tử mô tả trạng thái của phân tử khác xa với trạng thái thực của nó.

Vậy, phương pháp sơ đồ hóa trị như là một trong các phương pháp tính gần đúng các tính chất của phân tử và chỉ tiện lợi cho phân tử có số nguyên tử không nhiều. Thật vậy, giả sử số electron không định cư (electron π) trong phân tử nào đó là n thì sơ đồ hóa trị sẽ được tính theo công thức: $\dfrac{n!}{(\frac{n}{2})!(\frac{n}{2}+1)!}$.

Thí dụ đối với benzen, vì n = 6 nên sau khi thay vào công thức này ta có 5 sơ đồ hóa trị. Đối với phân tử naphtalen: n = 10 do đó, có 42 sơ đồ hóa trị, còn đối với phân tử antraxen( ) n = 14 có đến 429 sơ đồ hóa trị và do đó ta không thể hình dung và biểu diễn nổi số sơ đồ hóa trị nhiều như vậy.

Trong phương pháp MO, khi điền electron 1 vào trường hai hạt nhân nguyên tử A và B thì hàm sóng tương ứng với trạng thái liên kết được xem như là tổ hợp từ các hàm sóng nguyên tử (AO).

$$\psi_1 = \psi_A(1) + \psi_B(1)$$

Khi điền electron 2 vào trường hai hạt nhân đó thì hàm sóng electron cũng có dạng:

$$\psi_2 = \psi_A(2) + \psi_B(2)$$

(Để đơn giản, ta đã bỏ qua các hệ số C_1, C_2 trong các biểu thức của hàm sóng trên).

Hàm sóng của hệ hai electron độc lập có thể được biểu diễn bằng tích hai hàm sóng của electron 1 và 2:

$$\psi = \psi_1\psi_2 = [\psi_A(1) + \psi_B(1)]\,[\psi_A(2) + \psi_B(2)]$$

$$= \psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1) + \psi_A(1)\,\psi_A(2) + \psi_B(1)\,\psi_B(2) \qquad 3(113)$$

So sánh 3(110) với 3(113) cho thấy rằng hàm sóng mô tả hệ 2 electron trong phương pháp MO 3(113) ngoài việc chứa hàm sóng mô tả hệ 2 electron trong phương pháp VB 3(110), tức là 2 số hạng đầu trong 3(113) còn có thêm 2 số hạng sau mô tả sự có mặt của

cả hai electron trong trường hạt nhân A hoặc B. Hai số hạng này có thể xem như ứng với 2 trạng thái ion $H_A^-H_B^+$ và $H_A^+H_B^-$ của phân tử H_2.

Hai số hạng trong 3(110), tính theo phương pháp VB chỉ mô tả sự có mặt đồng thời của 2 electron trong trường của cả hai hạt nhân A và B, nghĩa là ứng với sự tạo thành liên kết cộng hóa trị thuần tuý.

Còn theo phương pháp MO, hàm sóng 3(113) cho thấy hai số hạng đầu ứng với trạng thái liên kết hóa trị và hai số hạng sau ứng với liên kết ion.

Như vậy là phương pháp VB đã quá thiên lệch về tính chất cộng hóa trị mà bỏ qua tính chất ion của liên kết, còn trong phương pháp MO, hai tính chất này được xen ngang nhau và đặc biệt đối với các phân tử có liên kết cộng thuần túy như H_2 thì như thế là quá thiên về tính chất ion của liên kết.

Hàm sóng ứng với trạng thái thực của liên kết phải mang tính chất trung gian giữa hai trường hợp trên và tổng quát có thể biểu diễn dưới dạng:

$$\psi = a\,\psi_{CHT} + b\,\psi_{ION} \quad 3(114)$$

trong đó, ψ_{CHT} là phần cộng hóa trị, ψ_{ION} là phần ion của hàm sóng ψ. Tùy theo mức độ phân cực của liên kết, các hệ số a và b sẽ có những giá trị khác nhau. Chúng có thể được xác định theo điều kiện cực tiểu năng lượng của hệ.

Theo phương pháp VB, mỗi liên kết phải do 2 electron tạo nên, chúng phải ở trạng thái cặp đôi (trạng thái bão hòa hóa trị). Vì vậy, phương pháp VB không giải thích được tính thuận từ của một số chất như O_2, NO, ClO_2...và cũng không giải thích được tạo sao liên kết cộng hóa học có thể do số lẻ electron tạo thành. Những thiếu sót đó đã được phương pháp MO giải quyết. Nhưng ngược lại, phương pháp MO lại không giải thích được tính bão hòa hóa trị của liên kết cộng hóa trị.

Sự khó khăn về tính toán trong phương pháp MO ít hơn nhiều so với trong phương pháp VB. Nếu khảo sát liên kết π không định cư bằng phương pháp MO thì bậc của phương trình đại số bằng số nguyên tử C trong phân tử.

Thí dụ: Đối với C_2H_4 ta có phương trình đại số bậc 2, đối với $C_3H_5^{\bullet}$ ta có phương trình đại số bậc 3.

Trong phương pháp VB, bậc của phương trình đại số bằng số các sơ đồ hóa trị.

Cả hai phương pháp VB và MO đều là các phương pháp gần đúng. Cách giải bài toán trong hai phương pháp đó tương tự như nhau, nghĩa là đều phải tìm các hàm sóng và các mức năng lượng tương ứng. Nhiều kết quả cuối cùng của hai phương pháp giống nhau: các electron tham gia liên kết đều thuộc cả hai hạt nhân nguyên tử. Ở trạng thái liên kết, năng lượng của các electron phải giảm đi so với khi chúng còn ở trong các nguyên tử. Xen phủ càng mạnh giữa các AO thì liên kết càng bền. Cả hai phương pháp cũng dẫn đến khái niệm

liên kết σ và liên kết π. Bản chất của liên kết cộng hóa trị theo cả hai phương pháp là tương tác điện giữa các electron và hạt nhân nguyên tử.

Tóm lại, cả hai phương pháp VB và MO đều có nhiều ưu điểm và những mặt hạn chế. Tùy từng hệ cụ thể mà người ta áp dụng phương pháp này hay phương pháp khác cho thích hợp. Cả hai phương pháp này hiện nay vẫn đang tồn tại song song và hỗ trợ cho nhau.

3.6. LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG PHỨC CHẤT

3.6.1. Một số đặc trưng về phức chất

3.6.1.1. Thành phần của phức chất

Một phức chất sẽ gồm các thành phần sau đây:

Nội cầu: gồm có các tiểu phân trung tâm là ion hoặc nguyên tử, phân tử ký hiệu là M và các tiểu phân (ion, nguyên tử, phân tử) bao quanh được gọi là ligan hoặc phối tử kí hiệu là L. Tiểu phân trung tâm và các ligan liên kết với nhau tạo thành ion phức (nội cầu). Nội cầu được biểu diễn bằng dấu ngoặc vuông, bên trong có tiểu phân trung tâm và các ligan $[ML_n]$. Số ligan n bao quanh ion trung tâm gọi là số phối trí.

Ngoại cầu: các tiểu phân bên ngoài nội cầu tạo thành ngoại cầu của phức chất. Trong dung dịch, các phức chất bị phân ly thành các ion phức. Ion phức có thể là cation, anion hoặc không tích điện tùy thuộc vào tổng điện tích của tiểu phân trung tâm và của các ligan.

Thí dụ:

Phức chất	Ion phức (nội cầu)	Tiểu phân trung tâm	Ligan	Số phối trí	Ngoại cầu
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	Ag^+	NH_3	2	Cl^-
$K_4[Fe(CN_6)]$	$[Fe(CN_6)]^{4-}$	Fe^{2+}	CN^-	6	K^+
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Pt(NH_3)_2\ Cl_2]^0$	Pb^{2+}	NH_3, Cl^-	4	-

Phức chất có thể là axit: $H_2[SiF_6]$; bazơ: $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; muối: $Na_3[AlF_6]$ hoặc chất không điện li: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

3.6.1.2. Ứng dụng của phức chất

Phức chất có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như trong công nghiệp hóa học và đời sống, trong các quá trình sinh vật học...

Thí dụ: Rất nhiều chất xúc tác, dược phẩm, thực phẩm, vật liệu phát quang, vật liệu từ, các chất bán dẫn, các chất màu... là phức chất. Phức chất được dùng trong phân tích hóa học. Clorofin (lục diệp tố) là phức chất của Mn^{2+} giữ vai trò quang trọng trong quá trình

quang hợp của thực vật. Hemoglobin (huyết tố cầu) là các phức chất của Fe^{2+} có nhiệm vụ cung cấp oxy cho các tế bào của động vật...

Phức chất được nghiên cứu đầy đủ và kỹ hơn trong giáo trình hoá vô cơ, hoá học phức chất. Trong phạm vi của cấu tạo phân tử và liên kết hoá học ở đây ta sẽ xét đến liên kết hoá học trong phức chất, liên kết giữa các tiểu phân trung tâm và ligan.

3.6.2. Giải thích liên kết hóa học trong phức chất

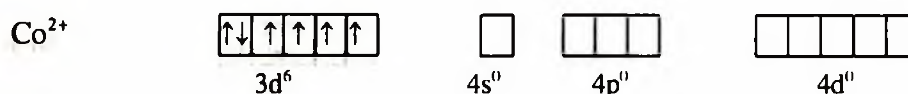
Để tính toán và giải thích liên kết hóa học trong phức chất, người ta dùng các phương pháp cơ học lượng tử như phương pháp VB, thuyết trường tinh thể, phương pháp MO.

3.6.2.1. Phương pháp VB

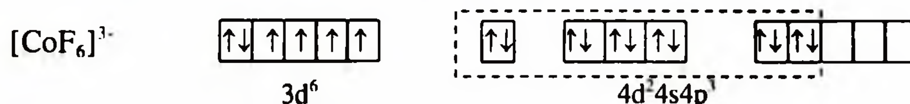
Như ta đã biết, theo phương pháp này, sự tổ hợp các AO của tiểu phân trung tâm (thường là các ion kim loại) tạo thành các orbital lai hóa. Các orbital lai hóa này sẽ tiếp nhận các cặp electron của các ligan để tạo thành liên kết cộng hóa trị (liên kết cho nhận) giữa ion trung tâm và các ligan.

Thí dụ:

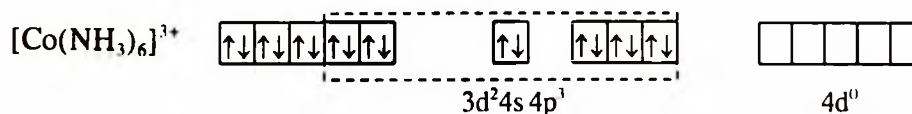
Xét liên kết trong ion phức $[CoF_6]^{3-}$: Ion trung tâm Co^{3+} có cấu trúc electron các vỏ ngoài là:



Khi tạo phức với 6 ligan F^-, 6 orbital lai hóa ngoài $4d^24s^04p^3$ của Co^{3+} sẽ tiếp nhận 6 cặp electron của 6 ion F^- để tạo thành 6 liên kết cộng hóa trị giữa Co^{3+} và F^-.



Xét ion phức $[Co(NH_3)_6]^{3+}$: Khi tương tác với 6 phân tử NH_3, 6 orbital lai hóa trong $3d^24s4p^3$ của Co^{3+} tiếp nhận 6 cặp electron của 6 phân tử NH_3 để tạo thành 6 liên kết cộng hóa trị giữa Co^{3+} và NH_3 trong ion phức:



Phương pháp VB có thể dùng để giải thích cấu tạo và nhiều tính chất trong đó có từ tính của đa số các phức chất. Nhưng trong một số trường hợp, phương pháp này không thuận tiện cho việc đánh giá về mặt định lượng.

3.6.2.2. Thuyết trường ligan

Thuyết này khác hẳn với thuyết VB vì theo nó giữa ion trung tâm và ligan tồn tại tương tác tĩnh điện thuần túy (tức là liên kết ion) nhưng có đề cập đến ảnh hưởng của các ligan đến trạng thái của các electron trong ion trung tâm.

Ta sẽ tìm hiểu những nội dung cơ bản của thuyết trường ligan thông qua một số thí dụ về phức chất của các nguyên tố d (nguyên tố chuyển tiếp).

Như ta đã khảo sát trong phần cấu trúc điện tử của nguyên tử, orbital nguyên tử d_{z^2} định hướng tập trung dọc theo trục z; $d_{(x^2-y^2)}$ lại định hướng tập trung dọc theo trục x và y; d_{xy}, d_{zy}, d_{xz} định hướng tập trung dọc theo các đường phân giác tương ứng giữa các trục toạ độ. Các orbital d_{z^2}, $d_{(x^2-y^2)}$ còn được kí hiệu là d_γ (hoặc e_g), các orbital d_{xy}, d_{zy} và d_{xz} được kí hiệu là d_ε (hoặc t_{2g})

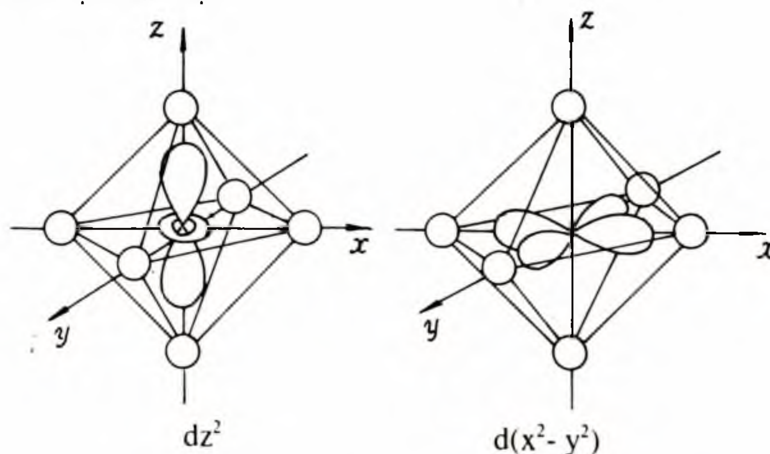
a. Sự tách các orbital d trong trường tinh thể của ligan

Trong nguyên tử hay trong ion tự do (chưa tham gia liên kết) có tất cả 5 orbital d thuộc cùng một lớp electron có cùng một mức năng lượng hoặc thường nói là chúng suy biến: electron có thể ở trên các orbital này với xác suất như nhau.

Giả sử ion dương của kim loại chuyển tiếp bị bao quanh bởi các ion âm hoặc các phân tử có cực (cực âm của phân tử sẽ hướng về các ion trung tâm). Giữa các đám mây của các electron d và các ligan tích điện âm có tương tác đẩy, do đó làm tăng năng lượng của các electron d: năng lượng của các electron trên các orbital ở vị trí gần ligan hơn sẽ tăng nhiều hơn (do bị đẩy mạnh hơn) so với các orbital d ở xa ligan.

Như vậy, dưới tác động của ligan, các orbital d bị tách ra theo các mức năng lượng và đó là nội dung cơ bản của thuyết trường ligan.

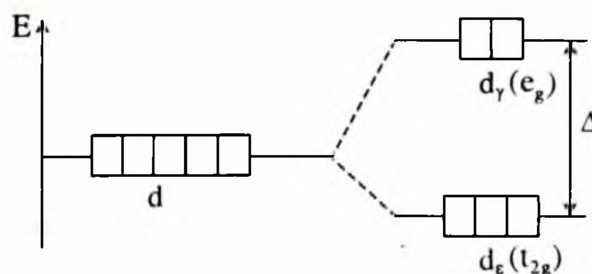
Phức chất có cấu tạo bát diện



Hình 3.51. *Các orbital dz^2 và $d(x^2-y^2)$ trong phức bát diện.*

Từ hình 3.51 ta thấy electron trên các orbital d_{z^2} và $d_{(x^2-y^2)}$ bị các ligan (kí hiệu là O) đẩy mạnh hơn (vì các orbital này định hướng thẳng đến các ligan) so với các electron trên các orbital d_{xy}, d_{yz} và d_{xz} (các orbital này định hướng giữa các ligan xa hơn). Do đó, ở trên các orbital d_γ các electron sẽ có năng lượng cao hơn khi ở trên các orbital d_ε.

Như vậy là 5 orbital d trong ion tự do có cùng một mức năng lượng khi ở trong trường tinh thể bát diện của các ligan bị tách ra làm hai nhóm: 3 orbital d_ε và 2 orbital d_γ với năng lượng khác nhau (hình 3.52).



Hình 3.52. *Sự tách mức năng lượng của các AO d trong trường bát diện.*

Hiệu năng lượng giữa hai trạng thái d_γ và d_ε gọi là năng lượng tách Δ (Δ có thể tính bằng các phương pháp cơ học lượng tử và cũng có thể xác định bằng quang phổ hấp thụ của các phức chất).

Phức chất có cấu tạo lưỡng tháp bốn phương

Nếu hai ligan trên trục z trong phức chất có cấu tạo bát diện bị đẩy ra xa sao cho khoảng cách giữa chúng và ion trung tâm lớn hơn khoảng cách từ các ligan trong phẳng xy đến ion trung tâm thì ta sẽ có phức chất với cấu tạo lưỡng tháp bốn phương. Trong trường hợp này các ligan trong mặt phẳng xy tiến lại gần ion trung tâm hơn (do giảm tương tác đẩy nhau của hai ligan tích điện cùng dấu trên trục z đối với các ligan trên mặt phẳng xy). Vì vậy, so với trong phức chất cấu tạo bát diện, các orbital $d_{(x^2-y^2)}$ và d_{xy} trong phức chất lưỡng tháp bốn phương sẽ bị các ligan trong mặt phẳng xy đẩy mạnh hơn, nghĩa là làm tăng năng lượng của các orbital này. Đồng thời, năng lượng của các orbital d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz} sẽ giảm đi vì chúng bị các ligan trên trục z đẩy yếu hơn.

Phức chất có cấu tạo hình tháp vuông

Loại phức chất này được tạo thành bằng cách bỏ bớt một ligan trên trục z trong phức chất có cấu tạo lưỡng tháp bốn phương. Như vậy phức chất có cấu tạo hình tháp vuông sẽ có 1 ligan nằm trên trục z, ion trung tâm và 4 ligan nằm trong mặt phẳng xy (trong hình vuông). Sự tách các mức năng lượng xảy ra tương tự như trong phức chất lưỡng tháp 4 phương.

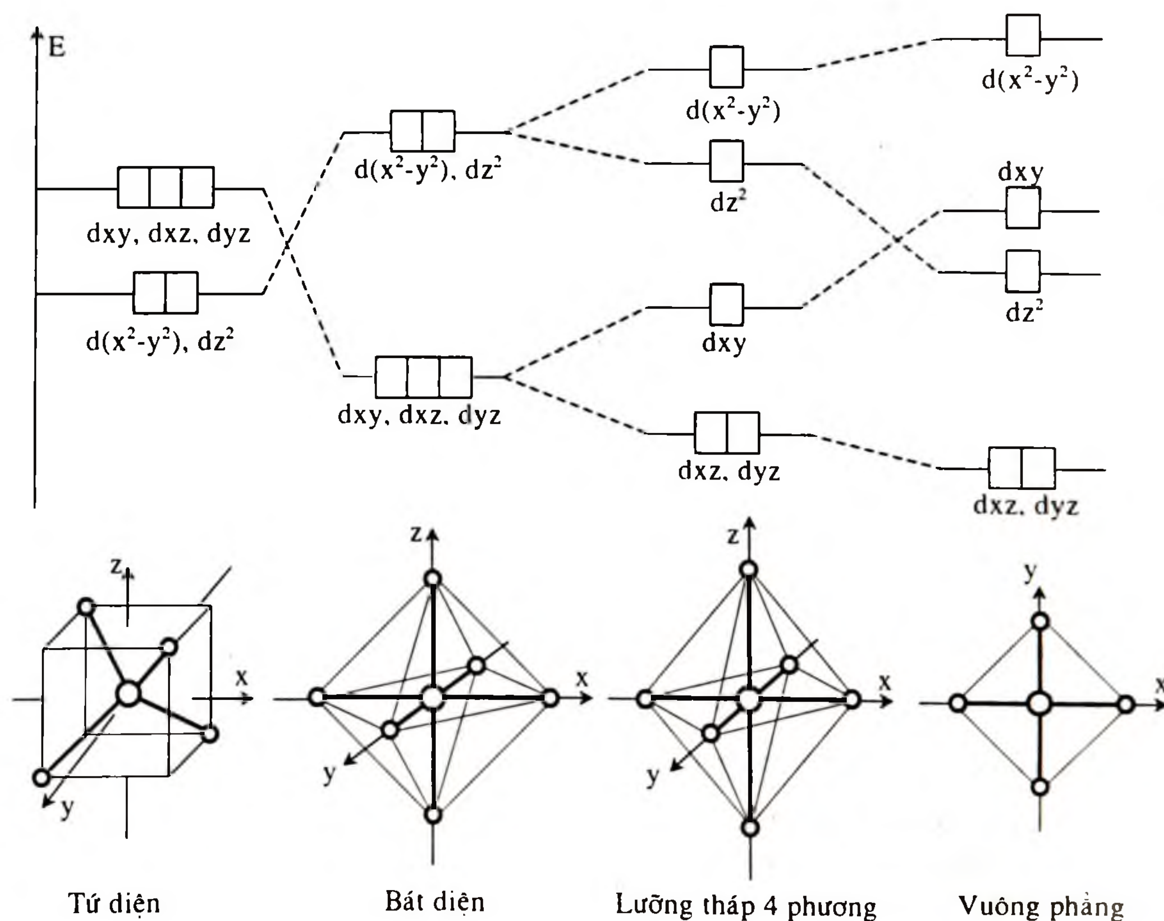
Phức chất vuông phẳng

Nếu bỏ cả 2 ligan trên trục z ta sẽ có phức vuông phẳng gồm có ion kim loại nằm ở tâm và 4 ligan nằm ở 4 đỉnh của một hình vuông trong mặt phẳng xy. Trong trường hợp này càng làm tăng thêm năng lượng của các orbital $d_{(x^2-y^2)}$ và d_{xy} và tiếp tục làm giảm năng lượng của các orbital d_{z^2}, d_{xz} và d_{yz}.

Phức chất có cấu tạo tứ diện

Trong phức chất có cấu tạo tứ diện, ion trung tâm sẽ ở tâm còn 4 ligan sẽ ở 4 đỉnh của hình tứ diện. Trong trường tinh thể tứ diện của các ligan, các orbital định hướng theo các trục tọa độ d_{z^2}, $d_{(x^2-y^2)}$ sẽ ở xa 4 ligan hơn là các orbital d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} định hướng giữa các trục tọa độ. Vì vậy, các mức năng lượng của d_{z^2}, $d_{(x^2-y^2)}$ thấp hơn các mức năng lượng của d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}.

Sơ đồ tách năng lượng các orbital d của ion trung tâm bởi trường tinh thể của các ligan trong các phức chất nói trên được biểu diễn ở hình 3.53.



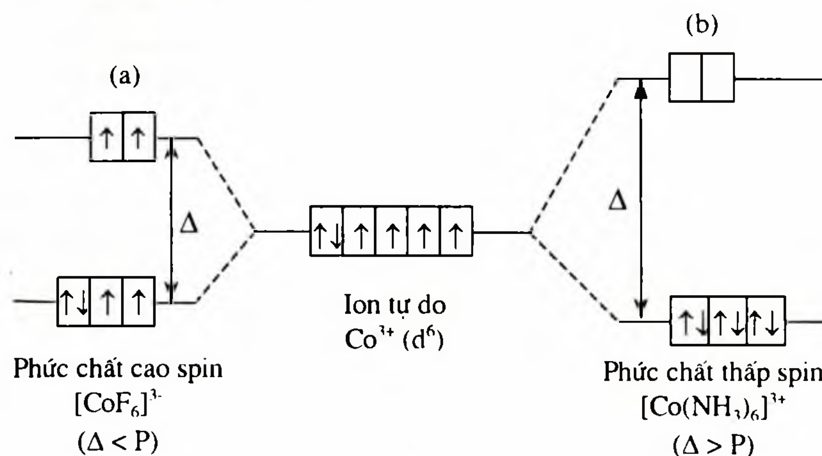
Hình 3.53. *Sơ đồ tách mức năng lượng các orbital d trong một số trường ligan*

- Phức chất cao spin và phức chất thấp spin

Ta thường gặp một số phức chất của các kim loại chuyển tiếp chứa các electron d không cặp đôi (tuân theo quy tắc Hund) và được gọi là phức chất cao spin, thí dụ như $[CoF_6]^{3-}$. Các phức chất cao spin có tính chất thuận từ (bị nam châm hút).

Ngược lại có những phức chất, trong đó các electron đều ở trạng thái cặp đôi (không tuân theo quy tắc Hund) và được gọi là phức chất thấp spin, thí dụ như $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Các phức chất loại này không bị nam châm hút nên còn gọi là chất nghịch từ.

Sơ đồ các mức năng lượng và sự phân bố các electron trong các phức chất cao spin và thấp spin được biểu diễn ở hình 3.54.



Hình 3.54. *Sơ đồ phân bố electron trong phức cao spin (a) và thấp spin.*

Hai cách phân bố electron trong hai loại phức chất cao và thấp spin đó có thể giải thích bằng thuyết trường tinh thể như sau:

Trong các phức chất, electron ở trạng thái tự do hay cặp đôi phụ thuộc vào 2 yếu tố:

- Theo quy tắc Hund, electron có xu hướng ở trạng thái độc thân, mỗi electron sẽ ở trên 1 orbital. Muốn cho cả hai electron ở trên cùng một orbital (trạng thái cặp đôi) thì cần phải tốn năng lượng P nào đó đủ để thắng lực đẩy giữa hai electron đó.

- Mặt khác, trong trường tinh thể, vì tránh tương tác đẩy của các ligan nên các electron d có xu hướng chiếm các orbital có năng lượng thấp. Vì vậy:

Nếu Δ < P thì các electron của ion trung tâm trong phức chất sẽ phân bố trên các orbital giống như sự phân bố trong ion tự do (tuân theo quy tắc Hund) và như vậy, phức chất sẽ ở trạng thái cao spin. Đó là trường hợp của phức chất $[CoF_6]^{3-}$ (xem hình 3.54).

Nếu Δ > P (nghĩa là tương tác đẩy của các ligan đối với các electron sẽ mạnh) thì các electron này sẽ chuyển vào các orbital có năng lượng thấp. Trong trường hợp này electron sẽ ở trạng thái cặp đôi (không tuân theo quy tắc Hund) làm giảm spin của các electron trong ion trung tâm và tương ứng ta có phức chất thấp spin (thí dụ như $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (xem hình 3.54).

Thành công lớn nhất của thuyết trường ligan là đã giải thích được màu sắc của các phức chất kim loại chuyển tiếp (xem phần quang phổ electron ở chương 4).

c- Các yếu tố ảnh hưởng đến Δ

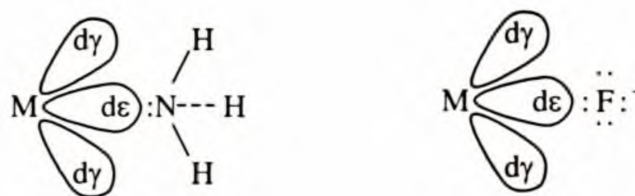
Vì nhiều tính chất của phức chất như từ tính, màu sắc...phụ thuộc vào Δ nên ta cần phải xét đến các yếu tố ảnh hưởng đến Δ, đó là:

- Bản chất chất của ligan

Theo quan điểm tĩnh điện thì sự tách các orbital này xảy ra càng mạnh (tức là Δ càng lớn) khi ligan có điện tích âm càng lớn và kích thước của chúng càng nhỏ (để có thể tiến gần được tới ion kim loại). Cả hai điều kiện này đều dẫn đến tương tác đẩy giữa electron của ion kim loại và các ligan tăng lên. Thí dụ: ion F^- bé hơn các ion Cl^-, Br^-, I^- nên tác dụng tách các orbital ở các kim loại chuyển tiếp đối với F^- là mạnh hơn cả.

- Sự định hướng của ligan

Như ta đã biết, sự tách xảy ra mạnh khi các ligan tiến thẳng đến các orbital của ion trung tâm M và xảy ra yếu khi các ligan tiến lại gần ion trung tâm theo hướng giữa các orbital của nó. Sự tách mạnh nhất khi ligan định hướng thẳng điện tích âm của mình vào orbital của ion kim loại. Khả năng định hướng này của ligan có 1 cặp electron tự do ($:NH_3$) lớn hơn của ligan có nhiều cặp electron tự do ($:\ddot{F}:^-$) (hình 3.55)

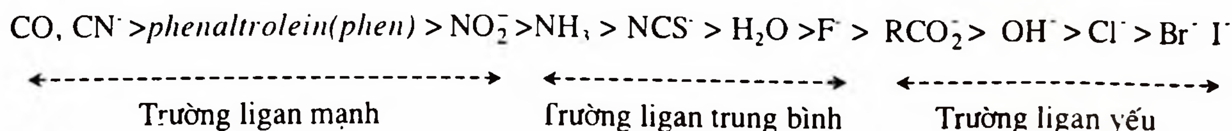


Hình 3.55. *Sự định hướng của ligan (NH_3, F^-) tới M.*

Điều đó cho phép ta hiểu tại sao phân tử NH_3 lại gây sự tách năng lượng mạnh hơn so với ion F^-.

- Ảnh hưởng của liên kết π

Người ta xác định được rằng khả năng tách của các ligan khác nhau giảm theo thứ tự trong dãy:



Để giải thích trật tự này, cần phải thấy rằng đối với các liên kết hóa học trong phức chất, ngoài tương tác tĩnh điện của ion, còn có tương tác cộng hóa trị.

Một dạng thù hình của thuyết trường ligan cho rằng trong phức chất tồn tại liên kết cộng hóa trị và được mang tên là thuyết trường ligan (phối tử). Nhờ có thuyết này mà ta có thể giải thích được các ligan khác nhau sẽ gây nên sự tách khác nhau (Δ khác nhau). Thí dụ các ligan như CO, CN^-, phen và NO_2^- sẽ tạo nên trường tinh thể mạnh nhất, có khả năng tạo liên kết π với ion trung tâm mà ta sẽ nói đến trong phương pháp MO ở phần sau đây. Do sự tạo liên kết π mà có thể làm cho sự tách các orbital của ion trung tâm tăng lên.

- Trạng thái oxy hóa của ion trung tâm

Ion có độ oxy hóa cao hơn (điện tích dương lớn hơn) sẽ có tác dụng mạnh hơn. Thí dụ phức chất $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ là phức chất thấp spin, còn $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ là phức chất cao spin. Điều đó có thể giải thích là do ion Co^{3+} có điện tích lớn, thể tích nhỏ nên các ligan tiến lại gần Co^{3+} hơn và do đó tương tác với các electron d của nó mạnh hơn so với trường hợp Co^{2+} có điện tích nhỏ hơn ($\Delta_{Co^{3+}} \approx 2\Delta_{Co^{2+}}$).

- Kích thước của các orbital d

Sự tách càng mạnh nếu electron ở trên orbital d có kích thước càng lớn. Thí dụ, sự tách xảy ra mạnh hơn trong các phức chất chứa các electron 5d và yếu hơn trong các phức chất chứa các electron 3d, vì rằng các orbital 5d (n = 5) có kích thước lớn hơn các orbital 3d (n= 3), nghĩa là các orbital 5d kéo dài trong không gian xa hơn và do đó tương tác với các ligan mạnh hơn.

3.6.2.3. Phương pháp MO

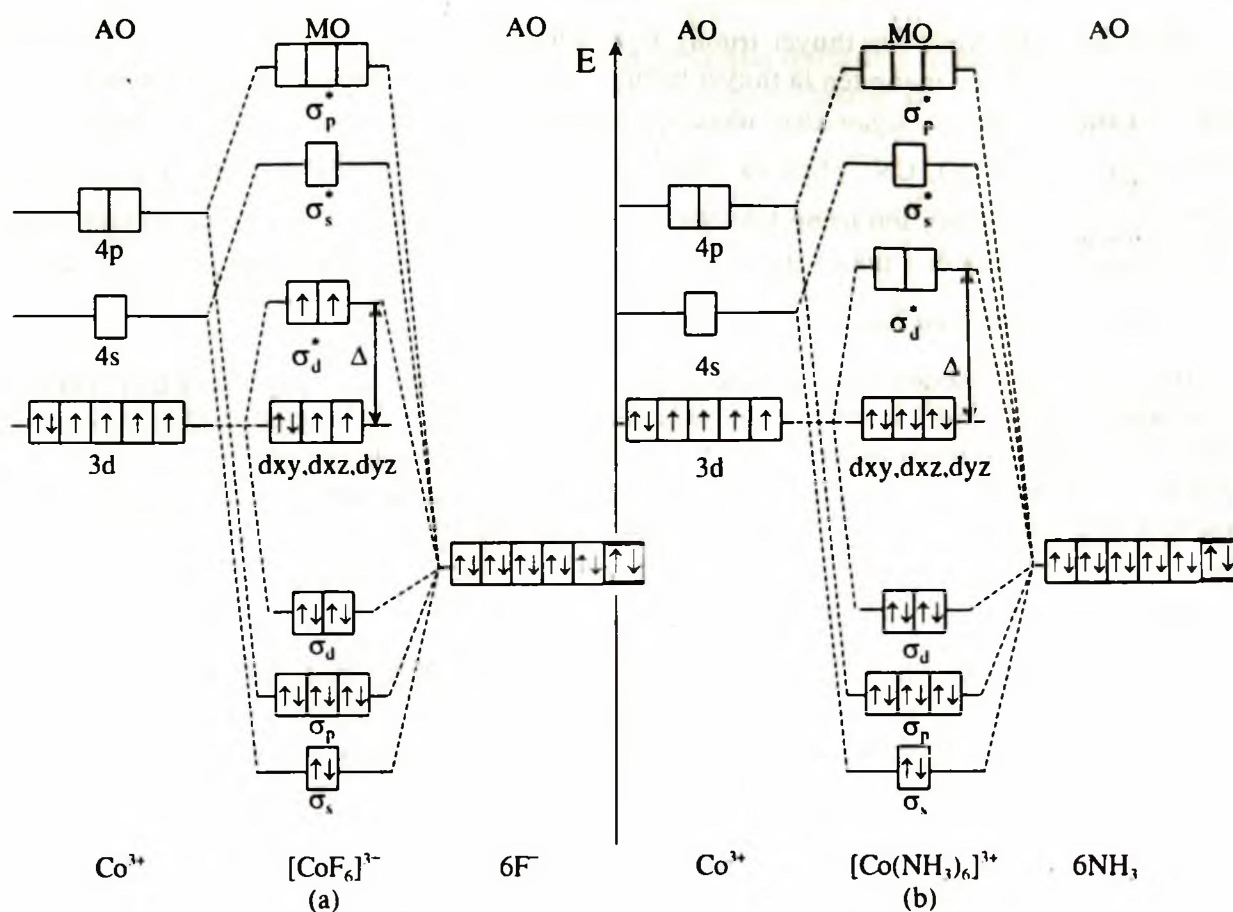
Phương pháp MO là phương pháp tổng quát hơn, có hiệu lực hơn trong việc giải thích các tính chất của phức chất. Cả cấu trúc electron của ion trung tâm lẫn cấu trúc của ligan đều được đề cập đến trong phương pháp này.

Ta cũng xét các phức chất $[CoF_6]^{3-}$ và $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ theo quan điểm của phương pháp MO làm thí dụ.

- Liên kết σ

Năng lượng của các orbital của ligan thường thấp hơn năng lượng củ[illegible]ủa ion trung tâm (hình 3.56) cho nên liên kết trong phức chất sẽ mang một phần tính chất của liên kết ion. Chính vì thế mà các MO liên kết trong phức chất sẽ gần giống với các orbital của ligan hơn là của ion trung tâm và sự chuyển electron từ ion trung tâm sang MO sẽ dẫn tới việc chuyển điện tích từ ion trung tâm tới ligan.

Hai orbital 3d ($3d_{z^2}$ và $3d_{(x^2-y^2)}$), một orbital 4s và ba orbital 4p của Co^{3+} trong $[CoF_6]^{3-}$ và $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ định hướng dọc theo các trục tọa độ x, y, z mà các ligan phân bố. Vì vậy, sự xen phủ cực đại giữa các orbital của ion trung tâm Co^{3+} và các ligan F^- hoặc NH_3 sẽ xảy ra theo các trục đó và dẫn đến tạo thành 6 orbital liên kết: $1\sigma_s$, $3\sigma_p$, $2\sigma_d$ và 6 orbital phản liên kết: $2\sigma_d^*$, $1\sigma_s^*$, $3\sigma_p^*$.



Hình 3.56. *Sơ đồ các mức năng lượng MO của các phức chất $[CoF_6]^{3-}$ cao spin (a) và $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ thấp spin (b).*

Các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} không định hướng tới các ligan nên không tham gia tạo thành liên kết σ. Năng lượng của chúng không thay đổi, nghĩa là d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} là các orbital không liên kết.

Các electron của Co^{3+} và của các ligan, theo nguyên lý vững bền, trước tiên sẽ được điền vào 6 MO liên kết (12 electron): $1\sigma_s^2, 3\sigma_p^6, 2\sigma_d^2$, nghĩa là tạo 6 liên kết σ giữa Co^{3+} và các ligan (xem hình 3.56).

Số electron còn lại sẽ phân bố trên orbital σ_d^* hay d_{xy}, d_{xz} còn tùy thuộc vào Δ giống như sự phân bố electron trong thuyết trường ligan:

Nếu Δ nhỏ thì sự phân bố electron tuân theo quy tắc Hund, nghĩa là các electron d phân bố trên các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (tức d_ε) và σ_d^* như sau: $d_\varepsilon^4\sigma_d^{*2}$. Đó là trường hợp của $[CoF_6]^{3-}$ (xem hình 3.56.a).

Nếu Δ lớn, thí dụ như đối với $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (xem hình 3.56.b) thì số electron còn lại sau khi tạo 6 liên kết σ sẽ ở cả trên orbital d_ε^6.

Nguyên nhân của việc tách năng lượng giữa d_γ, σ_d^* hay d_ε sẽ khác nhau theo quan điểm của thuyết trường ligan và phương pháp MO:

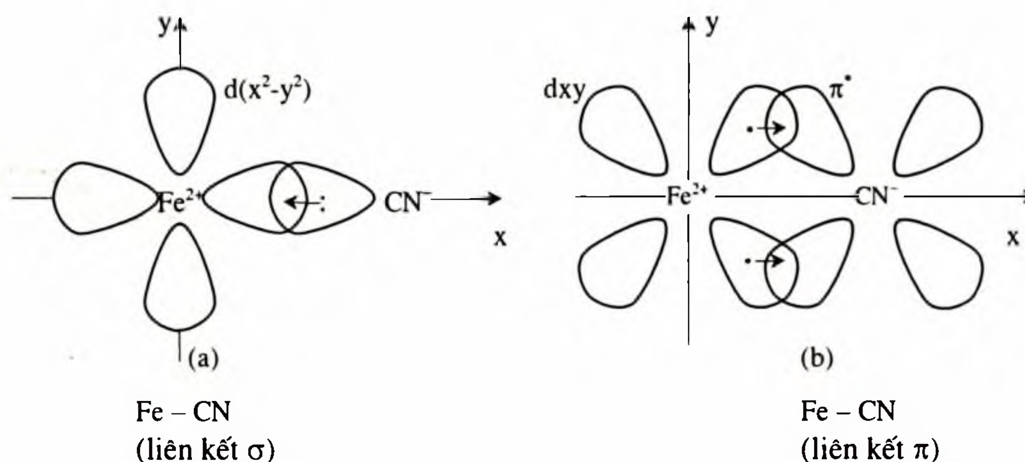
Theo thuyết trường ligan, sự tách các mức năng lượng đó là do tương đẩy tĩnh điện giữa electron d của ion trung tâm và ligan.

Còn theo phương pháp MO thì nguyên nhân đó là do sự tạo thành liên kết cộng hóa trị: sự xen phủ giữa các orbital d_γ (d_{z^2}, $d_{(x^2-y^2)}$) của ion trung tâm và các orbital của ligan càng mạnh (liên kết càng bền) thì năng lượng của orbital phản liên kết σ_d^* càng cao (Δ tương ứng càng lớn). Điều đó có nghĩa là liên kết trong $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ bền hơn liên kết trong $[CoF_6]^{3-}$ (hình 3.56)

- ***Liên kết π***

Nhiều phức chất, thí dụ $[Fe(CN)_6]^{4-}$, đồng thời có cả 2 loại liên kết σ và liên kết π.

Để tạo liên kết σ, ligan CN^- cho cặp electron của mình để dùng chung vào orbital trống d_γ (hình 3.57.a biểu diễn $d_{(x^2-y^2)}$) của Fe^{2+}. Còn liên kết π giữa Fe^{2+} và CN^- được tạo thành do electron từ orbital d_ε (hình 3.57.b biểu diễn d_{xy}) của Fe^{2+} chuyển sang orbital π^* còn trống của CN^-.



Hình 3.57. *Sự tạo thành các liên kết σ và π trong phức chất* $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Cùng với liên kết σ, sự tồn tại liên kết π sẽ làm tăng độ bền liên kết giữa Fe^{2+} và CN^-, vì vậy mà $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có tính bền đặc biệt.

Cả ba phương pháp: VB, thuyết trường ligan, MO là các phương pháp gần đúng tốt nhất được dùng để giải thích định tính rất nhiều đặc điểm và tính chất của các phức chất kim loại. Hiện nay, cả ba phương pháp này đều được ứng dụng và tùy từng trường hợp cụ thể mà áp dụng phương pháp này hay phương pháp khác cho thích hợp.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 3

1. Nêu và phân tích ý nghĩa các đại lượng đặc trưng của liên kết hóa học.
2. Độ âm điện của nguyên tố hóa học là gì ? Cho biết ý nghĩa và cách sử dụng độ âm điện để phân loại các dạng liên kết hóa học cơ bản.
3. Các đặc điểm của liên kết ion. Có tồn tại liên kết ion thuần túy hay không? Tại sao?
4. Các đặc điểm của liên kết cộng hóa trị. Tại sao các đặc điểm này và bản chất của lực liên kết cộng hóa trị chỉ có thể được giải thích trên cơ sở cơ học lượng tử.
5. Thế nào là liên kết cho nhận và cho biết điều kiện để hình thành loại liên kết này?
6. a. Tính thế năng hút U_h giữa hai ion A^{z+} và B^{z-} ở khoảng cách R khi chưa chú ý đến lực đẩy giữa các lớp vỏ electron.

   b. Theo Born- Landé, năng lượng đẩy U_d được tính theo hệ thức

$$U_d = \frac{B}{R^n}$$

   (n gọi là hằng số đẩy Born, n = 5, 7, 9, 10, 12 ứng với những ion có cấu trúc electron giống của các khí trơ He, Ne, Ar, Kr, Xe). Hãy tính năng lượng tương tác $U_o = U_h + U_d$ giữa hai ion đã cho ở trạng thái cân bằng trong phân tử ion.

   c. Tính năng lượng phân li ion của phân tử KCl, cho n = 9, R_o = 2,57 Å.

   d. Cho biết năng lượng ion hóa I_K = 4,34eV, ái lực electron E_{Cl} =3,81eV. Hãy tính năng lượng nguyên tử hóa của KCl (E_{KCl} + KCl → K + Cl).

   (ĐS: a. $U_h = -\dfrac{Z^2e^2}{R_o}$;

   b. $U_d = +\dfrac{Z^2e^2}{R_o n}$; $U_o = U_h + U_d = -\dfrac{Z^2e^2}{R_o}(1-\dfrac{1}{n})$

   c. Năng lượng phân li ion đối với KCl (z = 1) $E_i = -U_o$ = 4,78eV

   d. $E_A = E_{KCl}$ = 4,19eV)

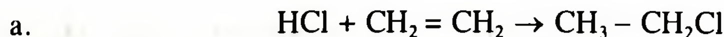
7. Quá trình đốt cháy hydro: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ giải phóng một năng lượng bằng 493,7kJ. Cho biết năng lượng liên kết ε_{H-H} = 432,2 kJ/mol, $\varepsilon_{O=O}$ = 493,7 kJ/mol. Hãy tính năng lượng liên kết ε_{O-H}.

   (ĐS: ε_{O-H} = 462,7 kJ/mol).

8. Cho biết năng lượng phân li liên kết (còn gọi là năng lượng liên kết) sau đây:

Liênkết	O-H	C-C	C=C	C-H	Cl-Cl	H-Cl	C-O	C-Cl
ε(kJ/mol)	462,3	343,4	597,7	418,4	238,3	430,5	351,1	328,5

Hãy tính hiệu ứng nhiệt của các phản ứng sau đây:

a.  $HCl + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH_2Cl$

b.  $C_2H_5OH \rightarrow H_2O + CH_2 = CH_2$

c.  $CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl$.

(ĐS: $\Delta H_a = -62,1 kJ$; $\Delta H_b = 53,3$ kJ; $\Delta H_c = -102,3$ kJ

9. Cho biết các năng lượng liên kết: $\varepsilon_{C-C} = 343,4$ kJ/mol; $\varepsilon_{C=C} = 597,7$ kJ/mol; $\varepsilon_{C-H} = 418,4$ kJ/mol.

a. Hãy tính năng lượng nguyên tử hóa E_A của benzen (năng lượng phân li phân tử thành các nguyên tử).

b. So sánh kết quả tính được với giá trị thực nghiệm $E_{A,TN} = 5496,7$ kJ/mol và giải thích sự sai khác giữa E_A và $E_{A,TN}$.

(ĐS: $E_A = 5333,7$ kJ/mol)

10. a. Lực tương tác Van der Waals giữa các phân tử trung hòa được giải thích bằng những hiệu ứng gì?

b. Hãy viết phương trình trạng thái của các khí thực và giải thích các số hạng chỉnh lý trong phương trình.

c. Liên kết hydro là gì? Cho biết điều kiện để có cầu nối hydro và giải thích bản chất chủ yếu của lực tương tác.

d. Cho một số ví dụ về liên kết hydro giữa các phân tử và về liên kết hydro nội phân tử.

e. Ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất của các chất như thế nào?

11. a. Giải thích cách thiết lập hàm sóng chung cho cặp electron liên kết phân tử H_2 theo phương pháp VB.

b. Cho biết hàm sóng toàn phần (kể đến spin) phải thoả mãn điều gì? Để đáp ứng điều đó thì spin của hai electron phải như thế nào và hệ quả sẽ dẫn đến sự tăng và giảm mật độ xác suất có mặt của các electron ở khoảng giữa hai hạt nhân nguyên tử đồng thời kéo theo sự giảm và tăng năng lượng tương ứng của hệ ra sao?

c. Từ đó rút ra kết luận về: Điều kiện đối với electron liên kết, bản chất của lực liên kết cộng hóa trị, và hãy mô tả liên kết cộng hóa trị theo phương pháp VB.

12. Nêu các nội dung của thuyết hóa trị spin. Thuyết này quyết định được những vấn đề gì về liên kết cộng hóa trị và còn những hạn chế gì? Cho ví dụ minh họa.

13. Giải thích tính định hướng của liên kết cộng hóa trị theo quan điểm của phương pháp VB. Đặc điểm của các loại liên kết σ, π (năng lượng, tính đối xứng).

14. Sự lai hóa của các orbital nguyên tử là gì? Hãy phân tích vai trò của lai hóa trong việc giải thích cấu tạo phân tử và liên kết hóa học. Nêu các kiểu lai hóa giữa các AO s và p, giữa các AO s, p và d. Cho ví dụ.

15. Các điều kiện để lai hóa bền? Trong mỗi chu kì, khi đi từ trái sang phải thì khả năng lai hóa các AO trong các nguyên tố thay đổi như thế nào? Giải thích và cho ví dụ.

16. Giải thích tại sao:

a. Các góc hóa trị trong phân tử H_2O, NH_3, CH_4 lại giảm theo trật tự:

$\widehat{HOH}(104^o29') < \widehat{HNH}(107,0^o) < \widehat{HCH}\ (109^o28')$

b. Góc hóa trị $\widehat{HSH}(92^o15')$ trong phân tử H_2S nhỏ hơn góc hóa trị $\widehat{HOH}(104^o29')$ trong phân tử H_2O.

17. Trong một phân nhóm chính, khi đi từ trên xuống dưới, thì khả năng lai hóa của các AO trong nguyên tố thay đổi như thế nào? Giải thích và cho ví dụ.

18. Theo tiến trình các giai đoạn phản ứng sau đây:



$$C_2H_2 \xrightarrow{+H_2} C_2H_4 \xrightarrow{+H_2} C_2H_6$$

sẽ xảy ra những biến đổi gì về: các kiểu lai hóa, các đặc trưng của liên kết hóa học và cấu trúc hình học của các phân tử C_2H_2, C_2H_4 và C_2H_6.

Hãy biểu diễn cấu trúc hình học của các phân tử nói trên với sự tham gia xen phủ của các orbital lai hóa tương ứng.

19. a. Hãy cho biết các luận điểm của phương pháp orbital phân tử.

b. Orbital phân tử là gì?

c. Thiết lập phương trình Schrödinger cho phân tử H_2 theo phương pháp MO-LCAO.

20. Sự tổ hợp tuyến tính các orbital nguyên tử $\psi_{1s\,a} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}.e^{-r_a}$ và $\psi_{1s\,b} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}.e^{-r_b}$ của hai nguyên tử hydro a và b cho hai orbital phân tử (MO-LCAO):

$$\psi_+ = C_+(\psi_{1s\,a} + \psi_{1s\,b}) \text{ và } \psi_- = C_-(\psi_{1s\,a} - \psi_{1s\,b})$$

a. Xác định C_+, C_- từ các điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng.

b. Cho biết các biểu thức năng lượng E_+ và E_- tương ứng.

c. Tại sao ψ_+ được gọi là MO liên kết, ψ_- được gọi là MO phản liên kết.

21. a. Vẽ sơ đồ xen phủ các AO: 1s a; 1s b xuất phát từ hai nguyên tử hydro H_a và H_b tạo thành các MO: $\sigma_{1s}, \sigma^*_{1s}$. Tại sao các MO đó được kí hiệu là $\sigma_{1s}, \sigma^*_{1s}$. Từ sơ đồ xen phủ hãy viết biểu thức toán học của các MO được tạo thành.

b. Vẽ sơ đồ năng lượng các MO của phân tử H_2.

c. Viết cấu trúc electron của các phân tử H_2^+, H_2, He_2^+, "He_2". So sánh độ bền của các phân tử nói trên.

22. Cho các phân tử $O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}$, N_2

a. Vẽ sơ đồ năng lượng MO và cấu trúc electron của các phân tử đã cho.

b. Tính bậc liên kết trong các phân tử đã cho.

c. So sánh độ bền và độ dài liên kết của các phân tử.

d. Nhận xét về từ tính của các orbital phân tử.

23. Cho các AO ψ_{px}, ψ_{py}, ψ_{pz} của hai nguyên tử A và B

a. Hãy cho biết đối với những cặp AO nào có thể có sự xen phủ? Tại sao?

b. Đối với mỗi MO được tạo thành hãy vẽ sơ đồ xen phủ giữa các AO, sơ đồ các MO, tính đối xứng (đối với trục liên kết), kí hiệu và biểu thức toán học của các MO đó.

c. Vẽ sơ đồ năng lượng các MO nói trên, cho biết các trạng thái nào là trạng thái suy biến và giải thích tại sao?

24. Bằng phương pháp MO Hückel hãy:

a. Tìm năng lượng và các hàm sóng các MO π của phân tử butađien.

b. Vẽ sơ đồ năng lượng của các MO π tìm được.

c. Tính mật độ electron π (q_r) tại các nguyên tử C.

d. Tính bậc liên kết π (p_{rs}) giữa các nguyên tử C kề nhau.

e. Tính chỉ số hóa trị tự do (F_r) tại các nguyên tử C.

g. Biểu các giá trị q_r, p_{rs}, F_r tại các vị trí tương ứng của butadien.

ĐS: a. Năng lượng và hàm sóng của các MO π:

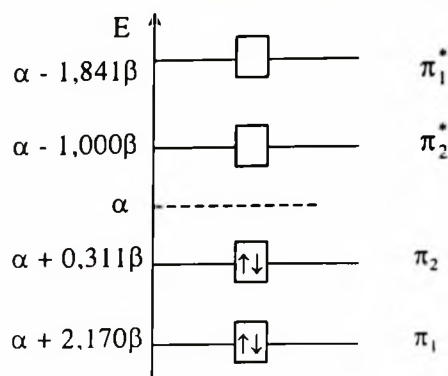
$E_1 = \alpha + 1{,}618\beta$; $\psi_1 = 0{,}3717p_1 + 0{,}6015p_2 + 0{,}6015p_3 + 0{,}3717p_4$

$E_2 = \alpha + 0{,}618\beta$; $\psi_2 = 0{,}6015p_1 + 0{,}3717p_2 - 0{,}3717p_3 - 0{,}6015p_4$

$E_3 = \alpha - 0{,}618\beta$; $\psi_3 = 0{,}6015p_1 - 0{,}3717p_2 - 0{,}3717p_3 + 0{,}6015p_4$

$E_4 = \alpha - 1{,}618\beta$; $\psi_4 = 0{,}3717p_1 - 0{,}6015p_2 + 0{,}6015p_3 - 0{,}3717p_4$

b. Sơ đồ năng lượng các MO π:



c. Mật độ electron π (q_r):

$q_1 = 1,480$; $q_2 = 0,877$; $q_3 = 0,820$; $q_4 = 0,820$.

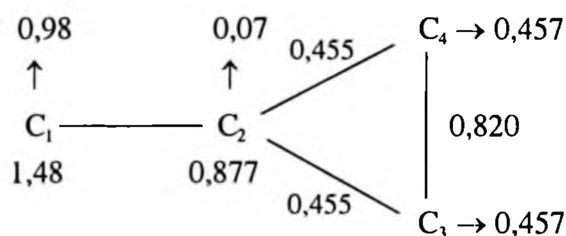
d. Bậc liên kết π (p_{rs}):

$p_{12} = 0,752$; $p_{23} = 0,455$; $p_{34} = 0,820$; $p_{42} = 0,455$

e. Chỉ số hóa trị tự do F_r:

$F_1 = 0,980$; $F_2 = 0,070$; $F_3 = 0,457$; $F_4 = 0,457$;

g. Biểu diễn các giá trị q_r, p_{rs}, F_r:



26. Trình bày những luận điểm cơ bản của thuyết trường ligan. Cho ví dụ minh họa.

27. Giải thích liên kết hóa học và tính chất từ của phức chất $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ theo quan điểm của:

   a. Phương pháp VB
   b. Phương pháp MO LCAO
   c. Phương pháp trường ligan

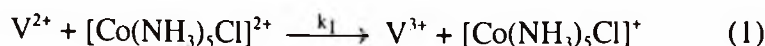
   Cho biết cấu trúc electron của Co^{3+} $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$.

28. Giải thích liên kết hóa học và tính chất từ của phức chất $[CoF_6]^{3-}$ theo quan điểm của:

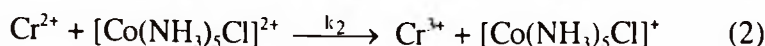
   a. Phương pháp VB
   b. Phương pháp MO LCAO
   c. Phương pháp trường ligan

   Cho biết cấu trúc electron của Co^{3+} $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$.

29. Trên cơ sở quy tắc bảo toàn tính đối xứng các orbital tương tác, hãy giải thích tại sao các phản ứng:



$$V^{2+} + [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{k_1} V^{3+} + [Co(NH_3)_5Cl]^{+} \quad (1)$$

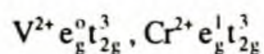


$$Cr^{2+} + [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{k_2} Cr^{3+} + [Co(NH_3)_5Cl]^{+} \quad (2)$$

lại có sự khác nhau rất lớn về các hằng số tốc độ:

$k_1 = 2{,}6 << k_2 = 2{,}5.10^5$ (ℓ .mol^{-1}.s^{-1}) ?

Cho biết cấu trúc electron của các ion:



$V^{2+} e_g^0 t_{2g}^3$, $Cr^{2+} e_g^1 t_{2g}^3$

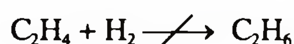


$Cr^{3+} e_g^0 t_{2g}^6$ (trong ion phức $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$),

Trong đó: e_{2g} là kí hiệu các orbital dz^2, $d(x^2 - y^2)$

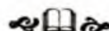
t_{2g} là kí hiệu các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}.

30. Người ta đã xác định rằng: ở điều kiện bình thường phản ứng hydro hóa etylen bị ngăn cấm bởi quy tắc bảo toàn tính đối xứng các orbital tương tác:



$$C_2H_4 + H_2 \not\longrightarrow C_2H_6$$

Điều đó đúng hay sai? Tại sao ?



CHƯƠNG 4

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ NGHIÊN CỨU CẤU TẠO PHÂN TỬ

Để nghiên cứu cấu tạo phân tử và liên kết hóa học, người ta có thể sử dụng nhiều phương pháp vật lý và hóa lý hiện đại khác nhau như nhiệt, điện, từ, quang,...trong đó phải kể đến các phương pháp mômen lưỡng cực, độ khúc xạ phân tử, đặc biệt là các phương pháp phổ phân tử: phổ quay, phổ dao động (phổ hồng ngoại, phổ khuếch tán tổ hợp (phổ Raman)), phổ hấp thụ electron phân tử-nhìn thấy và tử ngoại (UV-VIS), vì các số liệu thực nghiệm thu được bằng các phương pháp này là cơ sở của lý thuyết của cấu tạo phân tử, liên kết hóa học và tính toán thống kê các hàm nhiệt động.

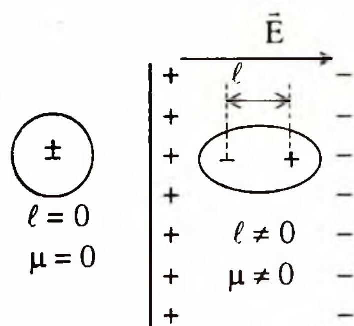
4.1. MÔMEN LƯỠNG CỰC VÀ ĐỘ KHÚC XẠ PHÂN TỬ

Dưới tác dụng của điện trường, phân tử của các chất đều phải chịu những biến đổi nhất định nào đó, thí dụ như sự dịch chuyển các hạt nhân nguyên tử, các đám mây electron... Tất cả những biến đổi đó gọi là sự phân cực hóa. Sự phân cực hóa xảy ra có thể do tác dụng của điện trường không đổi (điện trường giữa hai bản tụ điện của lớp điện tích kép) hoặc do tác dụng của điện trường biến thiên (điện trường ánh sáng).

4.1.1. Sự phân cực hóa do tác dụng của điện trường không đổi

4.1.1.1. Trường hợp phân tử không có cực

Điện trường với cường độ $\vec{E}$ sẽ làm lệch đám mây electron (về phía bản dương của tụ điện) so với vị trí cân bằng của nó đối với hạt nhân nguyên tử (phân cực hóa electron). Đồng thời, hạt nhân nguyên tử cũng bị bản âm của tụ điện hút lệch khỏi vị trí cân bằng (phân cực hóa hạt nhân). Kết quả là trong phân tử xuất hiện các trọng tâm điện tích dương và âm cách nhau một khoảng ℓ. Như vậy là điện trường ngoài đã làm phân cực hóa phân tử. Phân tử từ chỗ không có mômen lưỡng cực ($\mu = 0$) đến chỗ có mômen lưỡng cực cảm ứng ($\mu \neq 0$) (hình 4.1).



Hình 4.1: *Sự phân cực hóa phân tử lưỡng cực.*

Do đó, phân cực hóa này gọi là phân cực hóa cảm ứng hoặc là phân cực hóa biến dạng.

Phân cực hóa của một phân tử gam chất được xác định bằng phương trình Clausius-Mosotti:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_C \qquad 4(1)$$

trong đó: P_M -phân cực hóa của một phân tử gam chất;

ε -hằng số điện môi của chất nghiên cứu;

N_A -số Avogadro;

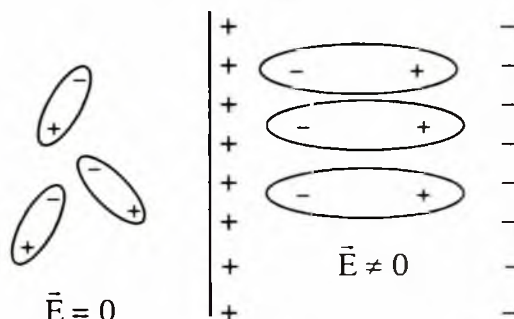
α_C -độ phân cực cảm ứng gồm độ phân cực electron (α_e) và độ phân cực hạt nhân (α_n): $\alpha_C = \alpha_e + \alpha_n$;

M -khối lượng phân tử;

d -khối lượng riêng.

4.1.1.2. Trường hợp phân tử có cực

Trong trường hợp này, phân tử đã có mômen lưỡng cực vĩnh cửu. Điện trường ngoài sẽ có hai tác dụng đối với phân tử: Làm tăng thêm giá trị của mômen lưỡng cực vĩnh cửu (phân cực hóa cảm ứng) và làm cho các phân tử định hướng theo chiều của điện trường (hình 4.2). Như vậy, độ phân cực của phân tử trong trường hợp này sẽ gồm có độ phân cực cảm ứng và độ phân cực định hướng:



Hình 4.1.
Sự phân cực hóa phân tử lưỡng cực.

$\alpha = \alpha_C + \alpha_{dh} = \alpha_e + \alpha_n + \alpha_{dh}$.

Phân cực hóa của một phân tử gam chất được xác định theo phương trình Debye:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A\left(\alpha_C + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad 4(2)$$

trong đó: $\frac{\mu^2}{3kT} = \alpha_{dh}$;

μ - mômen lưỡng cực của phân tử;

k – hằng số Boltzmann;

T - nhiệt độ tuyệt đối.

Vì ε không có thứ nguyên, $\frac{M}{d}$ có thứ nguyên thể tích nên P_M sẽ có thứ nguyên thể tích (thường tính bằng cm^3).

Từ phương trình 4(2) ta thấy $\frac{4}{3}N_A\alpha_C$ là phân cực hóa cảm ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ, $\frac{4}{3}\pi N_A\frac{\mu^2}{3kT}$ là phân cực định hướng phụ thuộc vào nhiệt độ. Phân cực hóa định hướng giảm đi khi nhiệt độ tăng lên.

Phương trình 4(1) áp dụng cho phân tử không phân cực còn phương trình 4(2) áp dụng cho phân tử có cực.

4.1.2. Sự phân cực hóa trong điện trường biến thiên

Phương trình 4(2) có thể viết:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_e - \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_n + \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_{dh} \qquad 4(3)$$

$$= P_e + P_n + P_{dh}$$

Vì tần số dao động của điện trường biến thiên (điện trường ánh sáng) rất lớn nên phân tử lưỡng cực và hạt nhân nguyên tử không kịp đổi hướng hoặc xê dịch kịp với tốc độ đổi chiều của điện trường, nghĩa là sự phân cực hóa định hướng và sự phân cực hóa hạt nhân không xảy ra ($P_{dh} = 0$, $P_n = 0$). Trong điện trường ánh sáng, hằng số điện môi được thay bằng chiết suất n của môi trường $\varepsilon = n^2$. Vậy phương trình 4(3) trở thành:

$$P_M = P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_e \equiv R \qquad 4(4)$$

R gọi là độ khúc xạ phân tử, chính là phân cực hóa electron của một phân tử gam chất nghiên cứu trong điện trường ánh sáng. Độ phân cực electron α_e, như ta đã biết ở chương 3, đặc trưng cho sự dịch chuyển của đám mây electron dưới tác dụng của điện trường. Nếu r là bán kính của phân tử thì $\alpha_e \approx r^3$ và do đó $\frac{4}{3}\pi N_A \alpha_e \approx \frac{4}{3}\pi N_A r^3 = R$ là thể tích riêng của một phân tử gam. Nó không phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất tức là không phụ thuộc vào các trạng thái tập hợp của các chất. Vì vậy, R là đại lượng đặc trưng cho phân tử của các chất (R cũng có thứ nguyên là cm^3).

Độ khúc xạ phân tử có tính chất cộng, nghĩa là độ khúc xạ của phân tử bằng độ khúc xạ của tất cả các thành phần của phân tử (ion, nguyên tử, liên kết) cộng lại. Khi tính cho phân tử có liên kết cộng hóa trị ta có thể sử dụng độ khúc xạ liên kết hay độ khúc xạ nguyên tử, còn tính cho phân tử có liên kết ion thì dùng độ khúc xạ của các ion (đều đã có sẵn trong các sổ tay hóa học hoặc vật lý).

4.1.3. Ứng dụng mômen lưỡng cực và độ khúc xạ phân tử trong hóa học

4.1.3.1. Mômen lưỡng cực

- Xác định mômen lưỡng cực

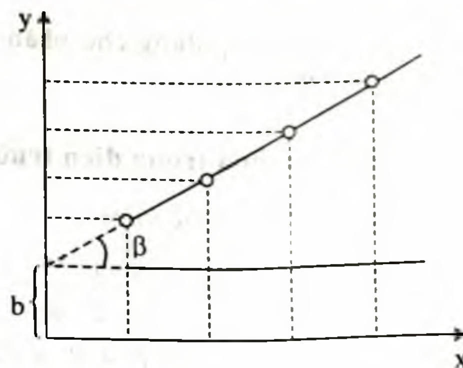
Trong phương trình 4(2), ta đặt: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.\frac{M}{d} = y$, $\frac{4}{3}\pi N_A \alpha_C = b$; $\frac{4}{3}\pi N_A \frac{\mu^2}{3k} = a$ và $\frac{1}{T} = x$.

Do đó, ta có thể viết phương trình 4(2) là y = ax + b. Đây là phương trình đường thẳng. Để xây dựng đồ thị của nó ta cần phải đo ε, d ở các nhiệt độ khác nhau rồi tìm các giá trị y tương ứng và lập đồ thị (hình 4.3).

Từ đó, ta xác định được:

μ (từ $\frac{\mu^2}{3k} = a = tg\beta$); và α_o (từ $\frac{4}{3}\pi N_o \alpha_C = b$).

Ta có thể tính mômen lưỡng cực của phân tử khi biết được các mômen lưỡng cực của từng liên kết trong nó theo quy tắc cộng vectơ (quy tắc hình bình hành). Tổng vectơ tất cả các mômen lưỡng cực của tất cả các liên kết trong phân tử sẽ là mômen lưỡng cực của phân tử.



Hình 4.3: *Xác định mômen lưỡng cực bằng phương pháp thực nghiệm.*

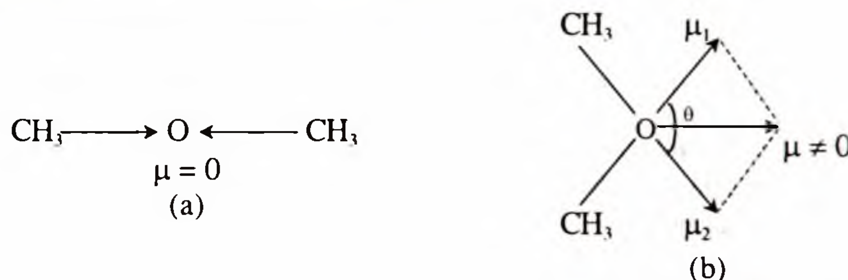
- Xác định cấu tạo phân tử

μ có liên hệ với cấu tạo của phân tử. Do đó, nếu xác định được μ ta sẽ biết được cấu tạo của phân tử.

Mômen lưỡng cực thường được tính ra đơn vị debye (D) hoặc coulomb.met (C.m).

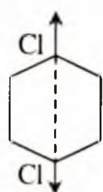
$1D = \frac{1}{3}10^{-29}C.m$

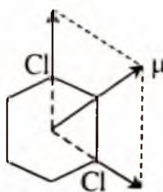
Thí dụ: - Đimetyl ete $(CH_3)_2O$ cho thể có hai dạng cấu tạo sau đây:

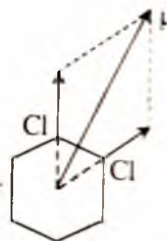


Theo quy tắc hình bình hành, mômen lưỡng cực của phân tử μ ứng với cấu tạo (b) sẽ được xác định từ các μ_1, μ_2 của các liên kết (CH_3-O): $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta$ trong đó đã cho $\mu_1 = \mu_2 = 1{,}2.10^{-29}$ C.m, $\theta = 111^o$ và tính toán sẽ được $\mu = 1{,}35.10^{-29}$ Cm rất gần với giá trị thực nghiệm $1{,}37^{-29}$ C.m. Như vậy $(CH_3)_2O$ không có cấu tạo thẳng như dạng (a) mà cấu tạo thực của nó là dạng (b).

- Xác định các dạng đồng phân của phân tử diclorobenzen $C_6H_4Cl_2$ cho biết monoclobenzen có $\mu_1 = 1{,}53$ D: cũng dùng phương pháp cộng vectơ để tính μ và đối chiếu với các giá trị đo được bằng thực nghiệm của nó ta có:





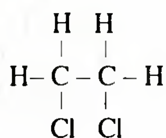


para ($\mu = 0$) meta ($\mu = \mu_1$) ortho ($\mu = \sqrt{3}\mu_1$)

- Phân biệt các đồng phân *cis* và *trans*

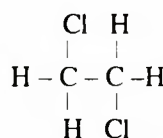
Mỗi dạng đồng phân này của phân tử sẽ có một giá trị mômen lưỡng cực tương ứng.

Thí dụ xét phân tử đicloroetan: $C_2H_4Cl_2$



cis

$\mu = 1,1.10^{-29}$ (C.m)



trans

$\mu = 0$

Đánh giá tính chất ion của liên kết :

Trên thực tế, đối với phân tử không có liên kết ion thuần túy theo mô hình liên kết ion cổ điển, nghĩa là không có sự chuyển hẳn electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác, vì vậy, người ta đưa ra khái niệm **tính chất ion** để đánh giá xem một liên kết mang bao nhiêu phần trăm tính chất của một liên kết ion thuần túy. Thật vậy:

Nếu là liên kết ion thuần túy thì phân tử $A^{Z+}B^{Z-}$ phải có mômen lưỡng cực tính theo lý thuyết:

$$\mu_{lt} = Z.e.\ell \qquad 4(5)$$

trong đó ℓ là khoảng cách giữa hai hạt nhân. Trên thực tế, giá trị đo được μ_{tn} nhỏ hơn nhiều so với μ_{lt} nên:

$$\mu_{tn} = Z'.e.\ell \qquad 4(6)$$

Người ta gọi: $Z' = \dfrac{\mu_{tn}}{e\ell}$ là số điện tích hiệu dụng 4(7)

và tỉ số: $\dfrac{Z'}{Z} = \dfrac{\mu_{tn}}{\mu_{lt}}$ được gọi là **tính chất ion** của liên kết. 4(8)

Thí dụ: Đối với LiF: Z = 1, μ_{tn} = 6,5D. Nếu là liên kết ion thuần túy thì phân tử LiF phải có mômen lưỡng cực:

$$\mu_{lt} = 1.e\,\ell = 1,6.10^{-19}.1,56.\ 10^{-10} = 2,5.\ 10^{-29}Cm$$

$$= 2,5.\ 10^{-29} : \frac{1}{3}10^{-29} = 7,5D$$

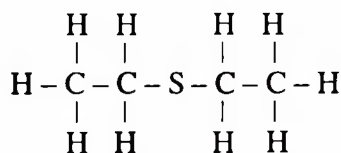
$$Z' = \frac{\mu_{tn}}{e\ell} = \frac{6,5}{7,5} = 0,87 \text{ hay } 87\%$$

nghĩa là liên kết trong LiF mang 87% tính chất ion.

4.1.3.2. Độ khúc xạ phân tử

Tính chất cộng của độ khúc xạ phân tử được ứng dụng rộng rãi trong hóa học vì cách xác định nó đơn giản, chính xác. Muốn xác định cấu tạo phân tử cần phải đo các đại lượng M, d và n bằng thực nghiệm rồi tính theo 4(4). Mặt khác, tính R theo độ khúc xạ nguyên tử, liên kết (bảng 4.1) hay ion cho các công thức cấu tạo giả thiết của phân tử chất nghiên cứu. Nếu R tính được của công thức giả thiết nào mà trùng với kết quả R đo trên thực nghiệm thì công thức giả thiết đó sẽ là công thức cấu tạo thực của phân tử.

Thí dụ: R của sulfua dietyl $(C_2H_5)_2S$ đo bằng thực nghiệm là 28,54 cm^3 còn R tính cho một trong các công thức giả thiết :



theo độ khúc xạ liên kết và độ khúc xạ nguyên tử đã cho ở bảng 4.1 tương ứng sẽ là:

Bảng 4.1. *Độ khúc xạ nguyên tử và độ khúc xạ liên kết*

Nguyên tử	R_{nt} (cm^3)	Liên kết	R_{lk} (cm^3)
C	2,418	C–H	1,676
H	1,1	C–C	1,296
–S–	7,69	C=C	4,17
O=	2,211	C–S	4,61
–O–	1,525	C=O	3,49
		O–H	1,66

$$R = 2R_{C\text{-}C} + 10R_{C\text{-}H} + 2R_{C\text{-}S} = 2{,}592 + 16{,}76 + 9{,}22 = 28{,}57 cm^3.$$

$$R = 4R_C + 10R_H + R_S = 9{,}672 + 11{,}0 + 7{,}69 = 28{,}26 cm^3.$$

Sự phù hợp giữa các kết quả tính toán và thực nghiệm như vậy chứng tỏ công thức cấu tạo giả thiết trên của $(C_2H_5)_2S$ là đúng.

4.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÂN TỬ

4.2.1. Những khái niệm chung về phổ phân tử

4.2.1.1. Các vùng sóng điện từ

Sóng điện từ bao gồm sóng radio, bức xạ hồng ngoại, ánh sáng nhìn thấy, tia tử ngoại, tia Rơnghen và tia gamma (γ). Sóng điện từ được đặc trưng bởi bước sóng λ (độ dài của một dao động) hay tần số ν (số dao động trong 1 giây). Bước sóng đo bằng micron μ ($1\mu = 10^{-4}$ cm), milimicron mμ ($1m\mu = 10^{-7}$ cm), angstrom Å ($1 Å = 10^{-8}$cm), nanomet nm ($1nm = 10^{-9}m = 10 Å$). Giữa λ và ν có liên hệ như ta đã biết $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (giây $^{-1}$) cω, trong đó c là tốc độ ánh sáng trong chân không, tỉ số $\frac{1}{\lambda} = \omega$ (cm^{-1}) gọi là số sóng (số dao động trên một đơn vị dài).

Giữa sóng điện từ và các chất có quan hệ tương tác xác định. Năng lượng của mỗi vùng sóng gắn liền với một dạng chuyển động nội tại của phân tử. Do đó, với mỗi vùng sóng người ta xây dựng được một phương pháp nghiên cứu tương ứng được ghi trong bảng sau:

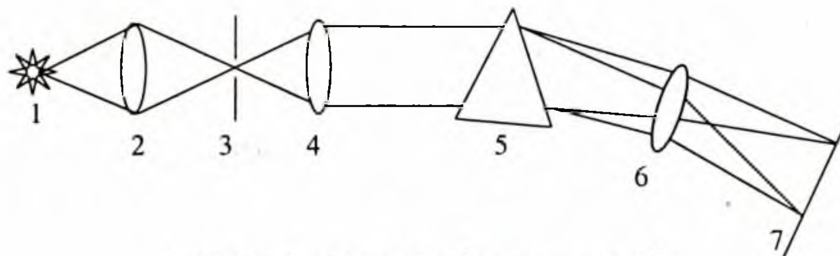
Bảng 4.2. *Các vùng sóng điện từ*

Năng lượng (eV)	λ	Vùng	Thay đổi năng lượng của:	Phương pháp
< 10^{-3}	km – m	Radio	Spin của electron và của hạt nhân	Cộng hưởng từ electron và hạt nhân
0,01	100 – 25μ	Hồng ngoại xa	Quay phân tử	Phổ quay
0,1	25 – 0,75μ	Hồng ngoại gần	Dao động các nguyên tử trong phân tử	Phổ dao động
1,2	7000 – 4000 Å	Nhìn thấy	Electron vỏ ngoài	Phổ hấp thụ electron phân tử (phổ tử ngoại)
10÷100	4000 – 50 Å	Tử ngoại		
10^3÷10^5	50 – 0,1 Å	Tia Rơnghen	Electron vỏ trong	Rơnghen
10^6	10^{-2}–10^{-10} Å	Tia γ	Phản ứng hạt nhân	

Vùng sóng từ hồng ngoại xa đến vùng tử ngoại được ghi nhận bằng dụng cụ quang học (trong máy quang phổ) gọi là vùng quang học. Phổ sóng điện từ ghi nhận được trong vùng quang học được gọi là phổ quang học.

4.2.1.2. Máy quang phổ

Về nguyên tắc chung, một máy quang phổ gồm có các bộ phận chính như sau (hình4.4)



Hình 4.4. *Sơ đồ nguyên tắc máy quang phổ.*

1.Nguồn sáng : gây chuyển mức năng lượng,

2. Tụ quang : tập trung ánh sáng chiếu vào khe,

3. Khe : hạn chế ánh sáng vào máy,

4. Thấu kính chuẩn trục : biến ánh sáng thành các tia song song,

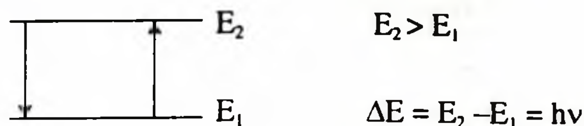
5. Lăng kính : làm tán sắc ánh sáng- tách ánh sáng theo λ,

6. Thấu kính hội tụ : làm hội tụ các tia sáng có cùng λ,

7. Bộ phận ghi nhận quang phổ : kính ảnh, máy tự ghi.

4.2.1.3. Nguồn gốc phổ phân tử

Ta đã biết rằng quang phổ nguyên tử là quang phổ vạch. Mỗi vạch ứng với một lượng tử ánh sáng hν thuộc vùng nhìn thấy hay tử ngoại phát ra (biểu thị bằng mũi tên đi xuống) hấp thụ (mũi tên đi lên) khi electron vỏ ngoài của nguyên tử chuyển từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác.



$E_2 > E_1$

$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$

Phân tử cũng có khả năng phát ra hoặc hấp thụ những lượng tử ánh sáng gây nên những biến thiên về năng lượng bên trong của nó và do đó làm xuất hiện quang phổ phân tử.

Những dạng năng lượng trong phân tử có tính chất gián đoạn là:

- Năng lượng quay E_q sinh ra do phân tử có thể quay xung quanh các trục tọa độ. Mỗi một biến thiên năng lượng quay (ΔE) sẽ cho một vạch quang phổ quay với tần số :

$$\nu_q = \frac{\Delta E_q}{h}.$$

- Năng lượng dao động E_{dd} xuất hiện do các hạt nhân nguyên tử trong phân tử dao động quanh vị trí cân bằng. Mỗi một giá trị ΔE_{dd} sẽ có một tần số dao động tương ứng:

$$\nu_{dd} = \frac{\Delta E_{dd}}{h}.$$

- Năng lượng electron E_e phụ thuộc vào sự phân bố của electron trong phân tử. Mỗi một biến thiên ΔE_e cũng sẽ là xuất hiện một vạch quang phổ electron.

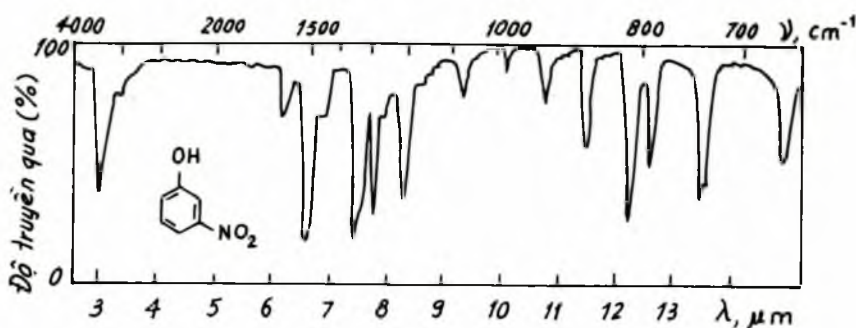
Vậy, các dạng năng lượng có tính chất gián đoạn trong phân tử gồm $E = E_q + E_{dd} + E_e$ và biến thiên năng lượng của phân tử:

$$\Delta E = \Delta E_q + \Delta E_{dd} + \Delta E_e;\ \Delta E_q\,(\sim 0{,}005\ eV) \ll \Delta E_{dd}(\sim 0{,}1 eV) \ll \Delta E_e\,(\sim 5eV).$$

Do đó, dạng của quang phổ phân tử phụ thuộc vào các biến thiên năng lượng đó. Nếu tác động bên ngoài (quang năng, nhiệt năng...) đối với các chất chỉ đủ để gây nên biến thiên năng lượng quay thì sẽ ghi nhận được quang phổ quay thuần túy. Nếu phân tử nhận được năng lượng đủ để đạt các giá trị ΔE_{dd} thì quang phổ dao động sẽ xuất hiện. Nhưng vì $\Delta E_q \ll \Delta E_{dd}$ nên mỗi một biến thiên ΔE_{dd} sẽ có nhiều biến thiên ΔE_q kèm theo và như thế ta sẽ không có quang phổ dao động thuần túy mà bao giờ cũng nhận được quang phổ dao động quay trong vùng hồng ngoại, còn gọi là quang phổ hồng ngoại. Còn nếu phân tử nhận được năng lượng bằng các biến thiên ΔE_e thì ta sẽ thu được quang phổ electron hay đúng hơn là quang phổ electron - dao động - quay trong vùng nhìn thấy hay tử ngoại (quang phổ hấp thụ electron phân tử UV – VIS)

4.2.1.4. Những đại lượng đặc trưng của quang phổ

Mỗi chất chỉ hấp thụ một số tia sáng có bước sóng xác định (hấp thụ chọn lọc) đặc trưng cho cấu tạp phân tử của các chất đó. Thí dụ phổ hồng ngoại của meta-$HOC_6H_4NO_2$ đã nhận được như ở hình 4.5.



Hình 4.5. *Phổ hồng ngoại của meta - $HOC_6H_4NO_2$.*

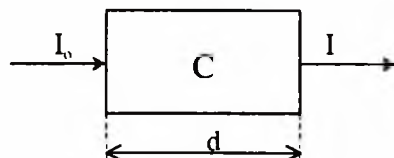
Vì vậy, nếu xác định được các bước sóng (hoặc tần số, số sóng) đặc trưng đó thì ta sẽ biết được cấu tạo phân tử của chất nghiên cứu.

Cường độ (I) của các đám hấp thụ ứng với các bước sóng đặc trưng cũng là đại lượng đặc trưng cho quang phổ. Sự hấp thụ tuân theo định luật Lambert – Beer qua biểu thức:

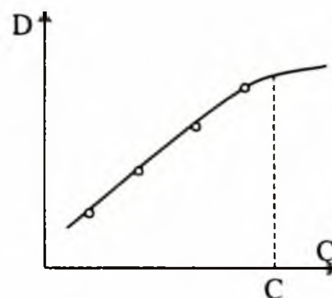
$$D = \lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon.d.c, \qquad 4(9)$$

trong đó:

D là mật độ quang; I_0 và I là cường độ của ánh sáng tương ứng với trước và sau khi đi qua chất nghiên cứu với nồng độ C (mol/l) chứa trong cuvet có chiều dày d; ε là hệ số hấp thụ phân tử đặc trưng cho khả năng hấp thụ của chất nghiên cứu, chỉ phụ thuộc vào λ mà không phụ thuộc vào C.



Khi ε và d không đổi thì D sẽ phụ thuộc tuyến tính vào C. Do đó, dựa vào đồ thị phụ thuộc của D vào C ta có thể phân tích định lượng. Khi tăng C đến giới hạn nào đó, có thể xảy ra các hiện tượng liên hợp các phân tử, sự tạo phức, solvat hóa,... làm cho D không phụ thuộc tuyến tính vào C nữa.

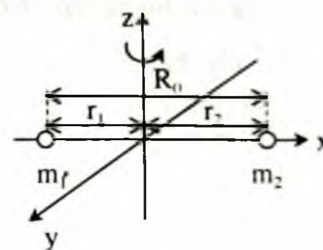


Hình 4.6. *Sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ chất tan.*

4.2.2. Phổ quay của phân tử hai nguyên tử

4.2.2.1. Năng lượng quay của phân tử

Gọi m_1 và m_2 là các khối lượng của 2 nguyên tử trong phân tử đặt cách nhau một khoảng không đổi bằng độ dài liên kết giữa chúng: $R_0 = r_1 + r_2$ là các khoảng cách từ 2 nguyên tử đến trọng tâm của phân tử (gốc tọa độ). Phân tử có thể quay xung quanh 3 trục tọa độ. Giả sử nó quay xung quanh trục z (hình 4.7).



Hình 4.7.

Theo cơ học lượng tử, năng lượng quay của phân tử có tính chất gián đoạn (bị lượng tử hóa) và được xác định bằng công thức:

$$E_q = hBj(j+1) \quad 4(10)$$

trong đó:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ gọi là hằng số quay} \quad 4(11)$$

$$I = mR_0^2 \text{ là mômen quán tính} \quad 4(12)$$

$m = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ là khối lượng rút gọn của phân tử; h là hằng số Planck;

j nhận các giá trị gián đoạn: j = 0, 1, 2, 3, 4, 5,...và gọi là số lượng tử quay; 4(13)

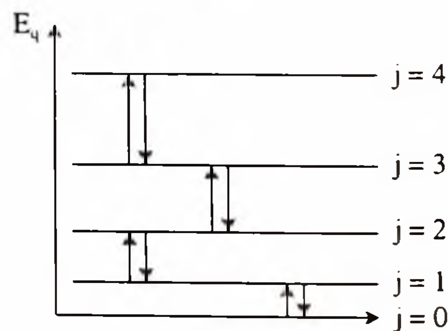
Xác định các giá trị gián đoạn của E_q. Thật vậy, nếu thay các giá trị của j ở 4(13) vào 4(10) ta có:

j	0	1	2	3	4	...
E_q	0	2hB	6hB	12hB	20hB	...

Từ đó ta thấy các mức năng lượng quay phân bố không cách đều nhau. j càng tăng thì hiệu hai mức năng lượng quay kề nhau (ΔE_q) càng lớn nghĩa là chúng càng phân bố cách xa nhau (hình 4.8)

4.2.2.2. Quy tắc lựa chọn và quang phổ quay

Sự chuyển dịch các mức năng lượng từ trạng thái này đến trạng thái khác (ứng với j khác nhau) sẽ kèm theo các biến thiên năng lượng quay và do đó là xuất hiện quang phổ quay của phân tử.



Hình 4.8.
Sơ đồ các mức năng lượng quay.

Vì j có nhiều giá trị khác nhau nên về nguyên tắc, quang phổ quay sẽ gồm nhiều vạch. Nhưng thực tế chỉ nhận được số lượng vạch không nhiều. Điều đó được cơ học lượng tử giải thích là các vạch quang phổ quay chỉ xuất hiện khi có sự dịch chuyển giữa hai mức

năng lượng quay kề nhau (hình 4.8), nghĩa là biến thiên các số lượng tử quay chỉ khác nhau 1 đơn vị (quy tắc lựa chọn):

$$\Delta j = \pm 1 \qquad 4(14)$$

Giả sử j' > j và áp dụng quy tắc lựa chọn 4(14) cho trường hợp phân tử hấp thụ năng lượng (ứng với $\Delta j = +1$, nghĩa là ta có 2 mức năng lượng quay kề nhau $E_q(j') > E_q(j)$. Theo định nghĩa:

$$\nu_q = \frac{\Delta E_q}{h} = \frac{E_q(j') - E_q(j)}{h}.$$

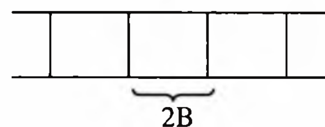
Nếu áp dụng 4(10) và thay j' = j + 1, j tương ứng vào biểu thức này thì sẽ được tần số vạch của quang phổ quay:

$$\nu_q = 2B\,(j+1) \qquad 4(15)$$

Từ biểu thức 4(15), ta lập hiệu tần số của hai vạch quang phổ kề nhau:

$$\Delta\nu_q = \nu_q(j' = j+1) - \nu_q(j) = 2B \qquad 4(16)$$

Như vậy, quang phổ quay của phân tử gồm một dãy vạch cách đều nhau. Khoảng cách giữa hai vạch kề nhau bằng 2B (hình 4.9).



Hình 4.9. *Sự phân bố các vạch quang phổ quay*

4.2.2.3. Ứng dụng quang phổ quay trong hóa học

a. Xác định độ dài liên kết

Từ quang phổ quay ta đo giá trị $2B = \Delta\nu_q$ hay $B = \frac{\Delta\nu_q}{2}$. Thay giá trị B tìm được vào 4(11) ta biết được I. Đem giá trị của I thay và 4(12) sẽ xác định được độ dài liên kết R_o.

b. Phát hiện các đồng vị của phân tử

Các phân tử của một chất được gọi là đồng vị với nhau nếu các phân tử chứa các nguyên tử có điện tích hạt nhân giống nhau nhưng khối lượng của các hạt nhân đó khác nhau.

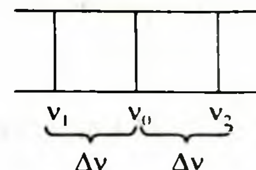
Thí dụ:

Axit clohydric có hai đồng vị là HCl^{35} và HCl^{37} vì các nguyên tử Cl có cùng điện tích hạt nhân là +17e nhưng khối lượng của chúng bằng 35 và 37 đơn vị cacbon. Do đó HCl^{37} có khối lượng rút gọn lớn hơn (đồng vị nặng) khối lượng của HCl^{35} (đồng vị nhẹ). Nếu chú ý đến 4(11), 4(12) và 4(15) thì sẽ thấy tần số của quang phổ quay của đồng vị nhẹ lớn hơn của đồng vị nặng. Trên cơ sở đó ta có thể xác định được các đồng vị.

Nhờ phương pháp quang phổ quay mà người ta tìm được các nguyên tố đồng vị như N^{15}, C^{13}, C^{17}, O^{18}...

c. Xác định mômen lưỡng cực của phân tử

Từ quang phổ quay của phân tử có thể xác định chính xác mômen lưỡng cực của phân tử bằng cách dựa vào hiệu ứng Stark, dưới tác dụng của điện trường cường độ E từ một vạch quang phổ ban đầu có tần số ν_o bị tách thành nhiều vạch phân bố về hai phía ν_o và đối xứng qua ν_o.



Hiệu giữa tần số của vạch ban đầu và vạch mới sinh ra (Δν) có liên hệ với mômen lưỡng cực μ và cường độ điện trường E qua công thức: $\Delta\nu = const.E^2\mu^2$ trong đó E đã biết trước, Δν đo được từ quang phổ quay và do đó có thể tìm được μ của phân tử.

d. Tính các hàm nhiệt động

Các số liệu của quang phổ quay được dùng vào việc tính các hàm nhiệt động F, G, H, U, S (sẽ được nói đến ở phần sau)

4.2.3. Quang phổ dao động của phân tử

Quang phổ dao động của phân tử bao gồm quang phổ hồng ngoại và quang phổ khuếch tác tổ hợp.

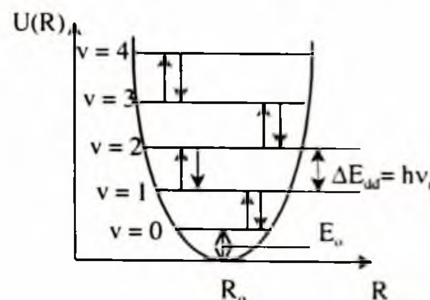
4.2.3.1. Quang phổ hồng ngoại

Khi phân tử hấp thụ những lượng tử năng lượng ứng với vùng hồng ngoại gần thì nó thực hiện dao động (sự xê dịch các hạt nhân nguyên tử quanh vị trí cân bằng làm cho độ dài liên kết R_o giữa chúng tăng và giảm một cách tuần hoàn) và do đó ta sẽ có quang phổ dao động hoặc quang phổ hồng ngoại.

a. ***Quang phổ dao động của phân tử hai nguyên tử***

Dao động điều hòa

Khi độ xê dịch của các nguyên tử quanh vị trí cân bằng $x = |R_o - R|$ có giá trị nhỏ (dao động yếu) thì thế năng U(R) của phân tử phụ thuộc vào khoảng cách R giữa các hạt nhân sẽ biến đổi theo quy luật parabol (hình 4.10):



Hình 4.10. *Dao động điều hòa.*

$$U(R) = \frac{Kx^2}{2} = \frac{K|R_o - R|^2}{2} \qquad 4(17)$$

Theo cơ học lượng tử, năng lượng dao động của phần tử có tính chất gián đoạn và được xác định bằng công thức:

$$E_{dd} = h\nu_r(v + \frac{1}{2}) \qquad 4(18)$$

trong đó: h là hằng số Planck;

$\nu_r = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{m}}$ gọi là tần số dao động riêng;

k là hằng số lực đặc trưng cho độ bền của liên kết, k càng lớn thì liên kết càng bền,

$m = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ là khối lượng rút gọn của phân tử;

và: $v = 0, 1, 2, 3, 4,...$ 4(19)

xác định các giá trị gián đoạn của năng lượng dao động nên gọi là số lượng tử dao động. Khi v = 0 thì năng lượng dao động có giá trị thấp nhất $E_{dd} = E_o = \dfrac{h\nu_r}{2}$ (trạng thái cơ bản). Các trạng thái ứng với v = 2, 3, 4... có E_{dd} cao hơn (trạng thái kích thích).

Nếu phân tử dao động điều hòa thì sự hấp thụ hay phát ra năng lượng chỉ xảy ra khi có sự chuyển dịch giữa các mức năng lượng kề nhau, nghĩa là các số lượng tử dao động của các mức khác nhau 1 đơn vị (quy tắc lựa chọn):

v và $v' = v+1$

hay: $\Delta v = \pm 1$ 4(20)

Áp dụng 4(18) và 4(20), ta có biến thiên của hai mức năng lượng kề nhau:

$$\Delta E_{dd} = h\nu_{dd} = E_{dd}(v+1) - E_{dd}(v) = h\nu_r(v+\frac{3}{2}) - h\nu_r(v+\frac{1}{2}) = h\nu_r$$

$$\left.\begin{array}{l}\Delta E_{dd} = h\nu_{dd} = h_r \\ \text{và} \quad \nu_{dd} = \nu_r\end{array}\right\} \qquad 4(21)$$

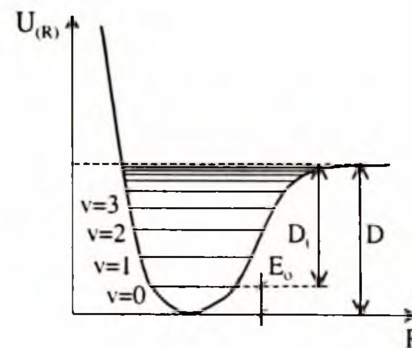
Từ đó ta thấy rằng các mức năng lượng dao động điều hòa của phân tử phân bố cách đều nhau một khoảng là $\Delta E_{dd} = h\nu_r$ và tất cả các chuyển mức năng lượng chỉ làm xuất hiện 1 vạch quang phổ có tần số bằng tần số dao động riênng $\nu_{dd} = \nu_r$.

Như vậy, dao động điều hòa của phân tử là dao động tuân theo các biểu thức 4(17), 4(19), 4(20) và 4(21).

Dao động phi điều hòa

Khi độ xê dịch hay còn gọi là biên độ dao động có giá trị lớn (dao động mạnh) thì dao động sẽ mang tính chất phi điều hòa.

Từ đường cong thế năng (hình 4.11) ta thấy theo chiều tăng của R, liên kết giữa các nguyên tử yếu đi dần, thế năng của các phân tử tiến tới một giá trị giới hạn U_∞ bằng năng lượng phân ly D (năng lượng phân ly đo được trên thực nghiệm nhỏ hơn D: $D_t = D - E_o$).



Hình 4.11. *Thế năng dao động phi điều hòa của phân tử.*

Giới hạn đó ứng với trạng thái phân ly phân tử thành các nguyên tử tự do.

Tính chất phi điều hòa của dao động được biểu hiện qua hàm thế năng Morse:

$$U(\rho) = D(1 - e^{-a\rho})^2 \qquad 4(22)$$

trong đó: $\rho = \dfrac{|R_0 - R|}{R}$; a là hằng số

Khi $\rho \to \infty$ thì $u(\rho) = u_\infty = D$, phân tử bị phân ly.

Khi $\rho \to 0$, áp dụng công thức $e^{-x} - x + \dfrac{x^2}{2} + \ldots$ để phân tích $e^{-a\rho}$ thành chuỗi ($x = a\rho$) và chỉ giữ lại hai số hạng đầu thì 4(22) trở thành $u(\rho) = D(a\rho)^2$, nghĩa là dao động khi $\rho \to 0$ (dao động yếu) sẽ mang tính chất điều hòa thể hiện ở đoạn parabol đậm nét ở hình 4.11.

Năng lượng dao động phi điều hòa được xác định theo công thức:

$$E_{dd} = h\nu_r(v + \frac{1}{2}) - h\nu_r\chi(v + \frac{1}{2})^2 \qquad 4(23)$$

χ là hệ số phi điều hòa. Khi $\chi = 0$ ta có $E_{dd} = h\nu_r(v + \frac{1}{2})$ nghĩa là dao động lại trở thành điều hòa.

Biến thiên của hai mức năng lượng dao động phi điều hòa kề nhau ứng với v'= v+1 và v có thể được tính bằng cách áp dụng 4(23):

$$\Delta E_{dd} = h\nu_r - 2h\nu_r\chi(v+1) \qquad 4(24)$$

Vì $h\nu_r$ không thay đổi nên v càng tăng thì hiệu hai mức năng lượng kề nhau càng giảm, do đó các mức năng lượng càng sát lại gần nhau.

Đối với dao động phi điều hòa, sự chuyển dịch giữa các mức năng lượng tuân theo quy tắc lựa chọn: $v' - v = \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ 4(25)

nghĩa là sự dịch chuyển không những xảy ra giữa hai mức năng lượng kề nhau mà có thể được thực hiện giữa hai mức năng lượng bất kì ứng với v' và v.

Sau khi dùng 4(23) để tính tần số của các vạch quang phổ dao động cho trường hợp này ta có:

$$\nu = [E_{dd}(v') - E_{dd}(v)]\frac{1}{h} = \nu_r(1 - \chi)(v' - v) - \nu_r\chi(v'^2 - v^2) \qquad 4(26)$$

Từ công thức này ta thấy nếu v có một giá trị xác định còn v' thay đổi thì kết quả sẽ cho các dãy vạch quang phổ dao động. Thí dụ nếu cho v = 0 và v' = 1, 2, 3, 4,... thì 4(25) viết cho trường hợp phân tử hấp thụ năng lượng để chuyển từ mức có v = 0 lên các mức có v' = 1, 2, 3, 4,... (kí hiệu 0→v') sẽ có dạng:

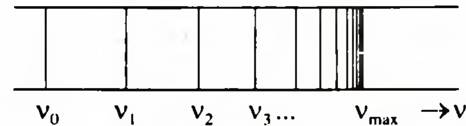
$$\nu_{(0 \to v')} = \nu_r(1 - \chi)v' - \nu_r\chi v'^2 \qquad 4(27)$$

Chuyển mức từ v = 0 lên v'= 1 sẽ cho vạch cơ bản:

$$\nu_{o(0\rightarrow 1)} = \nu_r - 2\nu_r\chi \qquad 4(28)$$

Tiếp theo là các vạch có tần số tăng dần ứng với các chuyển mức từ v = 0 lên v' = 2, 3, 4, ... gọi là các vạch họa âm (hình 4.12)

$$\left.\begin{array}{l} \nu_{1(0\rightarrow 2)} = 2\nu_r - 6\nu_r\chi \\ \nu_{2(0\rightarrow 3)} = 3\nu_r - 12\nu_r\chi \\ \ldots \end{array}\right\} \qquad 4(29)$$



Hình 4.12. *Sự phân bố các vạch quang phổ dao động phi điều hòa của phân tử.*

Tương tự cũng từ 4(25) ta có thể nhận được các dãy vạch khác, thí dụ v = 1 → v' = 2, 3, 4...

Như vậy, quang phổ dao động của phân tử trong trường hợp dao động phi điều hòa gồm nhiều dãy vạch. Mỗi dãy có 1 vạch cơ bản và nhiều họa âm. Theo chiều tăng của v' các vạch họa âm tiến đến vị trí giới hạn $v = v_{max} \rightarrow \nu = \nu_{max}$, tại đó phân tử bị phân ly với năng lượng phân ly có thể xác định bằng các số liệu của quang phổ dao động theo công thức:

$$D = \frac{h\nu_r}{4\chi} \qquad 4(30)$$

Để xác định D, cần phải biết ν_r, χ. Muốn vậy ta phải đo khoảng cách giữa 2 vạch quang phổ. Thí dụ từ 4(28) và 4(29) suy ra:

$$\begin{cases} \Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_o = \nu_r - 4\nu_r\chi \\ \Delta\nu_2 = \nu_2 - \nu_1 = \nu_r - 6\nu_r\chi \end{cases}$$

Trong hệ phương trình này ta đã biết được $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$, ν_o, ν_1 và ν_2 và do đó có thể biết được ν_r và χ, nghĩa là tính được D.

Xác định được năng lượng phân ly (năng lượng liên kết ε) của phân tử hai nguyên tử có ý nghĩa quan trọng cả về mặt lý thuyết lẫn thực tiễn. Nó giúp việc xác định nhiệt sinh của các hợp chất phức tạp, tính các đại lượng nhiệt động có liên quan đến các phản ứng hóa học...

b. Quang phổ dao động của phân tử nhiều nguyên tử

Các loại dao động:

Dao động cơ bản:

Nếu một phân tử có N nguyên tử thì sẽ có 3N độ tự do đặc trưng cho 3N chuyển động độc lập, trong đó có 3 chuyển động quay quanh 3 trục tọa độ và 3 chuyển động tịnh tiến dọc theo các trục đó. Như vậy, số chuyển động dao động của các nguyên tử trong phân tử quanh vị trí cân bằng sẽ là 3N -6 (hoặc 3N-5 đối với phân tử thẳng vì chỉ có 2 chuyển động quay). Tất cả các dao động đó gọi là các dao động cơ bản (trong một dao động cơ bản, các nguyên tử dao động có

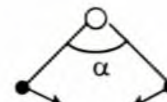
cùng pha và tần số). Mỗi nguyên tử trong phân tử có thể tham gia vào nhiều dao động khác nhau. Các dao động cơ bản chỉ xảy ra khi biên độ dao động của các nguyên tử có giá trị nhỏ, nghĩa là có thể bỏ qua tính chất phi điều hòa của dao động ($\chi = 0$).

Các dao động cơ bản lại chia ra thành dao động hóa trị và dao động biến dạng:

Dao động hóa trị: là dao động mà các nguyên tử xê dịch dọc theo đường liên kết, làm thay đổi độ dài liên kết. Tần số của các dao động hóa trị được kí hiệu là ν.



Dao động biến dạng: là dao động làm thay đổi góc hóa trị α giữa các liên kết, kí hiệu là δ.



Dao động đối xứng và phản đối xứng:

Dựa vào các phép biến đổi đối xứng, người ta chia các dao động cơ bản ra thành các dao động đối xứng kí hiệu là ν_s, δ_s và các dao động phản đối xứng ν_{as}, δ_{as}.

Một dao động gọi là đối xứng nếu khi thực hiện phép quay quanh trục đối xứng hoặc phản chiếu qua mặt phẳng đối xứng ... của phân tử thì độ xê dịch của các nguyên tử cùng loại không đổi dấu (vẫn giữ nguyên hướng chuyển động). Dao động gọi là phản đối xứng nếu khi thực hiện các phép biến đổi đó, độ xê dịch của các nguyên tử giống nhau sẽ đổi dấu (chúng chuyển động ngược với hướng ban đầu).

Thí dụ:

Phân tử O = C = O có 3 nguyên tử (N = 3) và là phân tử thẳng nên có 3.3-5 = 2 dao động sau đây:



Phân tử CO_2 có trục đối xứng bậc hai (L_2), mặt phẳng đối xứng đi qua nguyên tử C và tâm đối xứng trùng với tâm hạt nhân của nguyên tử C. Ta có thể kiểm tra các dao động đối xứng và phản đối xứng bằng cách quay CO_2 quanh L_2, phản chiếu qua tâm hoặc qua mặt phẳng đối xứng (các mũi tên biểu diễn hướng và độ lớn của biên độ dao động của các nguyên tử).

Trong phân tử có thể có nhiều dao động khác nhau nhưng có cùng một tần số nên gọi là các dao động suy biến. Thí dụ trong CO_2 có 2 dao động biến dạng thực hiện trong 2 mặt phẳng vuông góc với nhau nhưng chỉ ứng với 1 giá trị tần số δ_s.

Tần số đặc trưng

So sánh quang phổ dao động của nhiều phân tử khác nhau chứa cùng loại liên kết (hay nhóm nguyên tử) nếu thấy tần số ghi nhận được không thay đổi hay thay đổi rất ít và không trùng với tần số của các liên kết khác (nhóm nguyên tử khác) trong phân tử thì tần số đó gọi là tần số đặc trưng.

Thí dụ:

Liên kết	ν (cm^{-1})	Liên kết	ν (cm^{-1})
O – H	3670 – 3590	C = C	2975-3080
N – H	3500 –3300	C = O	1740-1690
C - H	3080 – 3030	C – N	1350-1250
C - C	2850 –2925	C ≡ N	2260-2120

Thực tế số đám vạch hấp thụ bức xạ hồng ngoại thu rất ít hơn nhiều so với số dao động cơ bản (3N -6 hoặc 3N - 5) vì những nguyên nhân sau đây:

- Hiện tượng dao động suy biến,

Trong phân tử có nhiều nhóm nguyên tử giống nhau. Thí dụ: $-CH_2-$, $-CH_3$, ...Sự tăng số lượng của chúng (tức là tăng N) không làm tăng các đám hấp thụ mới mà chỉ tăng cường độ đám vạch đặc trưng của các nhóm đó.

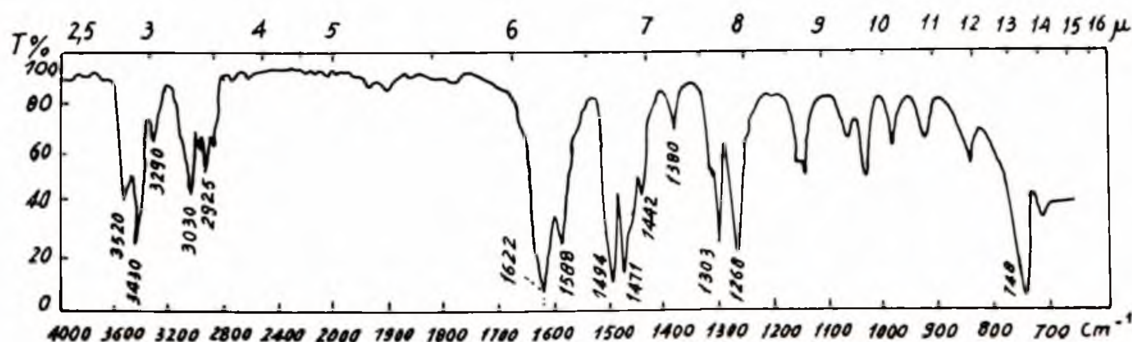
Chỉ những dao động làm thay đổi mômen lưỡng cực của phân tử thì mới xuất hiện được trong quang phổ hồng ngoại vì cường độ của các đám vạch hấp thụ tỉ lệ với bình phương đạo hàm bậc nhất của mômen lưỡng cực theo độ dài liên kết: $I \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial R}\right)^2$ (các dao động phản đối xứng làm thay đổi μ nên các tần số của chúng được ghi nhận trong quang phổ hồng ngoại).

c. Ứng dụng phổ hồng ngoại trong hóa học

- Xác định cấu tạo phân tử

Phổ hồng ngoại có những đám hấp thụ đặc trưng cho từng loại liên kết hay từng nhóm nguyên tử trong phân tử. Do đó, nếu xác định được các tần số đặc trưng đó thì ta sẽ biết được trong phân tử có những liên kết gì? Nhóm nguyên tử nào? vị trí của chúng ở đâu? nghĩa là xác định được cấu tạo của phân tử.

Thí dụ: Xác định công thức cấu tạo của C_7H_9N. Muốn thế, người ta ghi phổ hồng ngoại của chất đó:

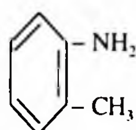


Hình 4.13. *Phổ hồng ngoại của C_7H_9N.*

Phân tích kết quả:

Tần số (cm^{-1})	Nhóm nguyên tử	Ghi chú
3520, 3430, 3290	$-NH_2$	Dao động hóa trị
3030	C - H	Dao động hóa trị (ở vòng benzen)
2925	CH_3	Dao động hóa trị
1622	$-NH_2$	Dao động biến dạng
1588, 1494, 1471	-	(Vòng ben zen)
1442, 1380	CH_3	Dao động biến dạng
1268	C – N	Dao động hóa trị
748	C – H	(trong CH_3 ở vị trí ortho)

Kết luận: từ các kết quả trên ta thấy trong C_7H_9N có vòng benzen, nhóm NH_2 và nhóm CH_3 ở vị trí ortho. Vậy công thức cấu tạo phân tử của chất đem xác dịnh là:



Đó là ortho-toluidin

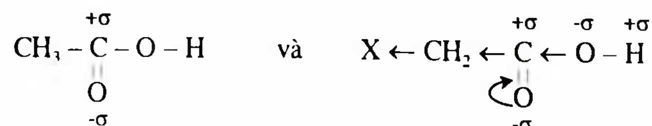
- *Nghiên cứu tương tác phân tử*

Khi có tương tác phân tử, các tần số đặc trưng và cường độ của các đám hấp thụ sẽ bị thay đổi. Dựa vào sự thay đổi đó mà ta có thể nghiên cứu tương tác giữa các nguyên tử của các liên kết trong một phân tử hoặc giữa các phân tử với nhau.

Tương tác bên trong phân tử

Thí dụ: nếu trong một phân tử nào đó, bên cạnh liên kết phân cực $C^{+\delta} = O^{-\delta}$ có các nguyên tử với độ âm điện lớn (các nguyên tử halogen X = F, Cl, Br, I) thì tần số đặc trưng của liên kết C = O sẽ tăng lên. Hiện tượng đó có thể giải thích là do sự hút đám mây electron của liên kết C = O về phía nguyên tử X làm cho độ phân cực của $C^{+\delta} = O^{-\delta}$ bị giảm, nghĩa là làm tăng độ bền của liên kết đó và vì vậy sẽ làm tăng tần số đặc trưng của nó.

Thí dụ: Đối với axit axetic:



ta thấy sự chuyển dịch đám mây electron như vậy không phải chỉ làm tăng độ bền của liên kết C = O mà còn làm cho liên kết O –H bị phân cực mạnh (độ bền của O - H giảm đi) và do đó, hằng số phân ly của axit sẽ tăng lên:

Chất	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	K phân ly
CH_3COOH	17121	$1,86.10^{-5}$
$ClCH_2COOH$	1736	$1,55.10^{-3}$
$Cl_2CHCOOH$	1751	$5,00.10^{-2}$

Tương tác giữa các phân tử

Nghiên cứu sự thay đổi quang phổ hấp thụ của phân tử các chất bị hấp thụ ta có thể biết được sự thay đổi hay phá vỡ cấu trúc phân tử trong trường lực của các chất hấp phụ và sự tạo liên kết hóa học giữa các chất bị hấp phụ và bề mặt của chất hấp phụ. Điều đó có ý nghĩa rất quan trọng đối với các vấn đề hoạt hóa các phân tử trong quá trình xúc tác dị thể.

Nghiên cứu động học và cơ chế các phản ứng hóa học

Vì trong các phản ứng hóa học, một số liên kết bị phá vỡ (các chất tham gia phản ứng bị phân hủy) và một số liên kết mới được hình thành (tạo các sản phẩm phản ứng) nên tần số và cường độ của các đám vạch ứng với các liên kết đó sẽ bị thay đổi theo thời gian.

Vì vậy, để nghiên cứu động học phản ứng hóa học, ta lấy các mẫu khác nhau từ hỗn hợp phản ứng ở những thời điểm khác nhau đem ghi phổ. Từ kết quả nhận được ta xác định hằng số tốc độ bằng cách dựa vào sự phụ thuộc giữa cường độ hay mật độ quang và nồng độ.

Thí dụ: Đối với phản ứng bậc 1:



$$A \rightarrow B + C + ...$$

Hằng số tốc độ được xác định theo phương trình:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}$$

trong đó: k là hằng số tốc độ; t là thời gian; C_0 là nồng độ ban đầu của A; x là nồng độ A đã phản ứng ở thời điểm t; C_0 - x là "nồng độ còn lại" ở thời điểm t của A.

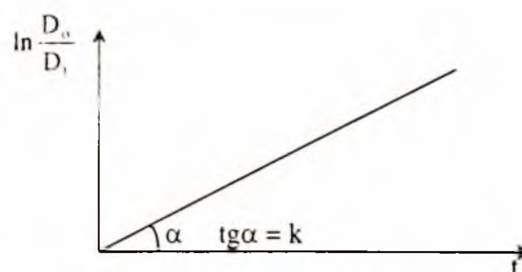
C_0 tỉ lệ với D_0 mật độ quang của đám hấp thụ đặc trưng cho chất A ở thời điểm ban đầu, C_0 - x tỉ lệ với D_t - mật độ quang của đám hấp thụ đặc trưng cho chất A ở thời điểm t.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0}{D_t}$$

suy ra

$$\ln \frac{D_0}{D_t} = kt$$

Từ phổ ghi nhận được ta xác định D_0, D_t xây dựng đồ thị để tìm k (hình 4.14).



Hình 4.14. *Xác định hằng số tốc độ phản ứng.*

Tính các đại lượng nhiệt động

Theo vật lý thống kê thì đối với các khí lý tưởng, các hàm nhiệt động (U, H, S, F, G) đều có thể biểu thị qua tổng trạng thái Z:

$$Z = \Sigma e^{-Ei/kT}$$

E_i là năng lượng của phân tử i = 1, 2, 3, 4,..., k là hằng số Boltzmann. Giữa năng lượng tự do (thế đẳng nhiệt đẳng tích) F và Z có liên hệ: F = -RTlnZ. Do đó, nếu biết được Z ta sẽ tính được các hàm nhiệt động khác.

Thí dụ: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, $U = F + TS$

...

Z có thể tính như sau: Năng lượng của phân tử bao gồm năng lượng tịnh tiến E_t, năng lượng quay E_q, năng lượng dao động E_{dd} và năng lượng electron E_e:

$$E = E_t + E_q + E_{dd} + E_e$$

còn tổng các trạng thái tương ứng với các dạng năng lượng đó sẽ là:

$$Z = Z_t.Z_q.Z_{dd}.Z_e$$

Từ thực nghiệm, ta xác định được Z_t, Z_q, Z_{dd}, Z_e và do đó tính được Z. Thí dụ đối với phân tử hai nguyên tử (chất khí) ta có

$Z_t = \frac{2\pi mkT}{h^3}V$ (m là khối lượng của phân tử, V là thể tích khí).

$Z_q = \frac{8\pi^2 kT}{h^2}I$ (I là mômen quán tính của phân tử xác định từ quang phổ quay).

$Z_{dd} = \frac{1}{(1 - e^{-h\nu_r/kT})}$ (ν_r tìm được từ quang phổ dao động).

$Z_e = g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT} + ...$ (E_0 là năng lượng electron ở trạng thái cơ bản, E_1, E_2,...là các mức năng lượng electron ở các trạng thái kích thích có thể xác định từ quang phổ hấp thụ electron phân tử, g_i là trọng lượng thống kê là tỉ số giữa giá trị mức năng lượng i nào đó và tổng tất cả các mức năng lượng electron của phân tử: $g_i = \frac{E_i}{\sum E_i}$, thí dụ $g_0 = \frac{E_0}{E_0 + E_1 + E_2 + ...}$.

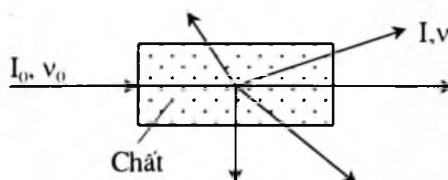
4.2.3.2. Quang phổ tán xạ tổ hợp (phổ Raman)

Phân tử của chất khí, lỏng và rắn không chỉ hấp thụ, phát ra mà còn có khả năng làm tán xạ (khuếch tán) ánh sáng.

a. Tán xạ thường

Ánh sáng khi đi qua môi trường chất nghiên cứu sẽ bị các phân tử của chất đó làm tán xạ một phần theo nhiều phương khác nhau (hình 4.15). Nếu ánh sáng bị tán xạ vẫn giữ

nguyên tần số ban đầu trước khi đi qua chất nghiên cứu ($\nu = \nu_0$) thì ta có tán xạ thường hay còn gọi là tán xạ cổ điển.

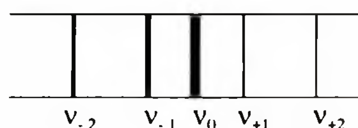


Hình 4.15. *Hiện tượng tán xạ ánh sáng.*

b. Tán xạ tổ hợp

Bên cạnh phần tán xạ thường còn có một phần ánh sáng bị tán xạ với sự thay đổi tần số ($\nu \neq \nu_0$). Hiện tượng đó gọi là tán xạ tổ hợp.

Nếu chiếu vào một chất nào đó một chùm ánh sáng đơn sắc có tần số ν_0 cho trước (ánh sáng kích thích) thì trong quang phổ tán xạ tổ hợp của chất đó (hình 4.16):



Hình 4.16. *Quang phổ tán xạ tổ hợp.*

Bên cạnh vạch kích thích ν_0 có cường độ lớn nhất (vạch tán xạ thường) còn ghi được các vạch khác có tần số lớn hơn hoặc nhỏ hơn ν_0 nhưng cường độ của chúng nhỏ hơn nhiều so với vạch kích thích. Tất cả các vạch đó hợp thành quang phổ tán xạ tổ hợp của chất được chiếu sáng. Tần số của các vạch quang phổ tán xạ tổ hợp được xác định theo công thức:

$$\nu_{\pm} = \nu_0 \pm \nu_r \qquad 4(31)$$

trong đó, ν_r là độ xê dịch của tần số (chính là tần số dao động riêng của phân tử). Những vạch có tần số nhỏ hơn ν_0 được kí hiệu là $\nu_- = \nu_0 - \nu_r$, gọi là các vạch Stock (vạch đỏ). Những vạch có tần số lớn hơn ν được kí hiệu là $\nu_+ = \nu_0 + \nu_r$ gọi là các vạch đối Stock (vạch tím). Từ hình 4.16 và công thức 4(31) ta thấy mỗi giá trị ν_r (ứng với một liên kết xác định trong phân tử) sẽ cho một cặp vạch Stock và đối Stock đối xứng nhau qua vạch ν_0. Cường độ của các vạch Stock lớn hơn cường độ của các vạch đối Stock.

c. Giải thích quang phổ tán xạ tổ hợp

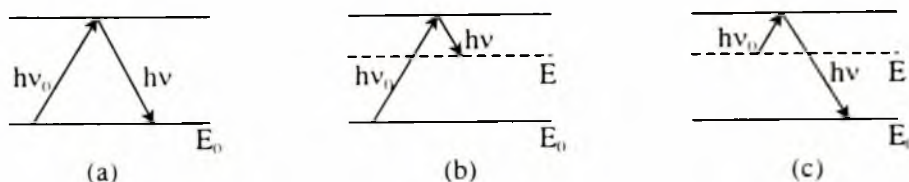
Giả sử E_0 là năng lượng ban đầu của phân tử (lúc chưa có ánh sáng tác động), $h\nu_0$ là năng lượng của photon trước khi bị tán xạ. E và $h\nu$ là năng lượng tương ứng của phân tử và photon sau khi chúng va chạm nhau.

Theo định luật bảo toàn năng lượng cho một hệ gồm có một phân tử và một photon, ta có thể viết : $E_0 + h\nu_0 = E + h\nu$, do đó:

$$\nu_r = |\nu - \nu_0| = \frac{|E_0 - E|}{h} \qquad 4(32)$$

Từ công thức này ta suy ra ba trường hợp:

1. $E = E_0$ do đó $\nu = \nu_0$. Trong trường hợp này va chạm là đàn hồi giữa phân tử và photon tức là không có sự trao đổi năng lượng giữa chúng. Tần số ánh sáng tán xạ không đổi và theo định nghĩa thì đó là hiện tượng khuếch tán thường (hình 4.17a).



Hình 4.17. *Các trường hợp tán xạ:*
a. tán xạ thường;
b. tán xạ với sự giảm của tần số;
c. tán xạ với sự tăng của tần số.

2. $E > E_0$ từ đó $\nu < \nu_0$, nghĩa là sau khi nhường năng lượng của mình để kích thích dao động, photon bị tán xạ với sự giảm tần số: ta thu được các vạch Stock. Phần năng lượng mà photon bị mất đi cần thiết để cấp cho phân tử chuyển lên mức năng lượng cao hơn (hình 4.17b).
3. $E < E_0$ tức là $\nu > \nu_0$: Trước khi va chạm, phân tử đã ở trạng thái bị kích thích. Khi va chạm, phân tử sẽ nhường một phần năng lượng cho photon và chính phân tử sẽ trở về trạng thái có năng lượng thấp hơn. Vì vậy, sau khi va chạm, photon sẽ tán xạ với tần số lớn hơn. Ta sẽ ghi nhận được các vạch đối Stock (hình 4.17c).

Vì ở nhiệt độ bình thường số phân tử ở trạng thái bị kích thích rất ít so với số phân tử ở trạng thái bình thường cho nên sự va chạm giữa photon và phân tử ở trạng thái kích thích xảy ra với xác suất bé hơn so với xác suất va chạm giữa photon và phân tử ở trạng thái bình thường. Vì vậy, cường độ của các vạch Stock lớn hơn của các vạch đối Stock.

Đặc trưng của quang phổ tán xạ tổ hợp không phải là tần số của các vạch Stock hay đối Stock mà là độ xê dịch của chúng so với tần số ν_0, nghĩa là giá trị tuyệt đối $|\nu_0 - \nu_\pm| = \nu_r$ mới đặc trưng cho các chất được chiếu sáng (vì ν_r trùng với tần số dao động riêng của phân tử). Như vậy là phương pháp quang phổ tán xạ tổ hợp cho ta khả năng nghiên cứu dao động của phân tử một cách gián tiếp trong vùng nhìn thấy.

Nếu thay tần số bằng bước sóng ta có: $\nu_r = c\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_\pm}\right)$.

Vì: $\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$ nên $\nu_r = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}$

hay $\nu_r = c.\Delta\bar{\nu}$ 4(33)

Vì vận tốc ánh sáng trong chân không (c) là không đổi nên hiệu các số sóng $\Delta \bar{\nu}$ (cm^{-1}) cũng là đại lượng đặc trưng cho cấu tạo của các chất.

Thí dụ: $\Delta \bar{\nu}_{O-H}$ = 3670-3590 cm^{-1}, $\Delta \bar{\nu}_{N-H}$ = 3500-3300 cm^{-1}..., nghĩa là trùng với các tần số dao động đặc trưng của các liên kết ghi nhận trực tiếp trong quang phổ hồng ngoại.

Một đặc trưng nữa của quang phổ tán xạ tổ hợp là chỉ có những dao động nào làm thay đổi độ phân cực α của phân tử thì mới ghi nhận được bằng phương pháp quang phổ tán xạ tổ hợp (vì cường độ vạch phổ I tỉ lệ với $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)^2$). Đó là các dao động đối xứng.

Phương pháp quang phổ tán xạ tổ hợp cũng có những ứng dụng như quang phổ hồng ngoại. Cả hai phương pháp này hỗ trợ lẫn nhau cho ta biết một cách đầy đủ về dao động của phân tử.

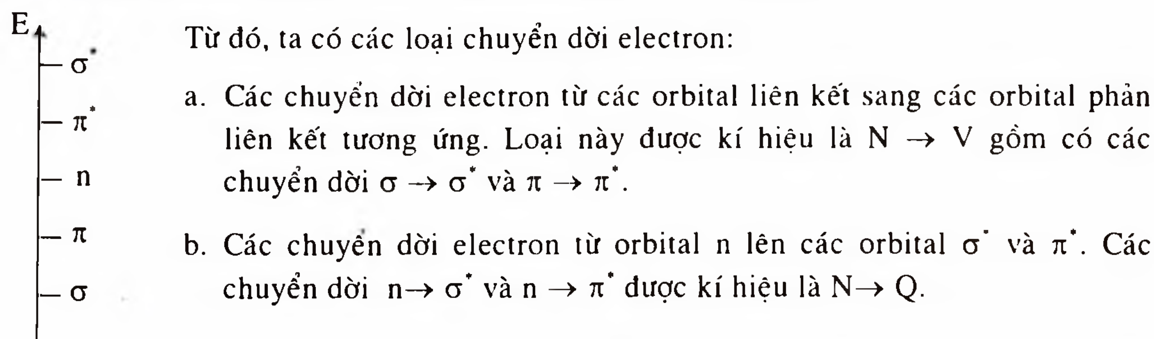
4.2.4. Quang phổ hấp thụ tử ngoại

Quang phổ tử ngoại của phân tử xuất hiện là do các electron trong phân tử chuyển dời từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác (từ orbital này sang orbital khác) khi chúng hấp thụ năng lượng trong vùng nhìn thấy hay tử ngoại. Do đó, quang phổ hấp thụ trong vùng nhìn thấy hay tử ngoại của phân tử còn gọi là quang phổ hấp thụ electron phân tử.

4.2.4.1. Các loại chuyển dời electron

Trong phần liên kết hóa học ta đã biết có hai loại electron tham gia tạo liên kết cộng hóa trị, đó là các electron σ tạo liên kết đơn thí dụ như C -H, C- C, ...và các electron π tạo liên kết bội: C=C, C=O, C=N,... Ngoài ra, còn có các cặp electron không chia còn gọi là các electron n (trong các nguyên tử O, S, N...). Các electron n ở trên các orbital phân tử không liên kết (còn gọi là orbital n).

Năng lượng của các orbital phân tử phân bố theo trật tự sau đây:



Từ đó, ta có các loại chuyển dời electron:

a. Các chuyển dời electron từ các orbital liên kết sang các orbital phản liên kết tương ứng. Loại này được kí hiệu là N → V gồm có các chuyển dời $\sigma \rightarrow \sigma^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$.

b. Các chuyển dời electron từ orbital n lên các orbital σ^* và π^*. Các chuyển dời $n \rightarrow \sigma^*$ và $n \rightarrow \pi^*$ được kí hiệu là N→ Q.

Mỗi một chuyển dời electron giữa các MO đó sẽ đòi hỏi hấp thụ một giá trị năng lượng bằng hiệu các mức năng lượng giữa các MO gọi là năng lượng chuyển mức electron phân tử. Mỗi một giá trị năng lượng chuyển mức đó có một tần số hay bước sóng xác định:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Thí dụ:

ΔE	Vùng sóng	Trong các hợp chất
$\Delta E_{\sigma\to\sigma^*} = E_{\sigma^*} - E_\sigma$	Tử ngoại xa (λ < 2000 Å)	Trong các hợp chất không có các electron π và n (hydrocacbon no...)
$\Delta E_{n\to\sigma^*} = E_{\sigma^*} - E_n$	Tử ngoại xa : $\lambda_{n\to\sigma^*} > \lambda_{\sigma\to\sigma^*}$	Trong các hợp chất no nhưng có chứa các cặp electron không chia (chứa các nguyên tử O, N, S): R_1COR_2, ROH, RNH_2...
$\Delta E_{\pi\to\pi^*} = E_{\pi^*} - E_\pi$	$\lambda_{\pi\to\pi^*}$ dài hơn so với $\lambda_{\sigma\to\sigma^*}$ và $\lambda_{n\to\sigma^*}$	Trong các hợp chất có liên kết π biệt lập: $CH_2{=}CH_2$, HC≡CH...
$\Delta E_{\pi\to\pi^*} = E_{\pi^*} - E_\pi$	Tử ngoại gần (λ = 2000 ÷ 4000 Å)	Trong các hợp chất có chứa các nguyên tử O, N, S tham gia liên kết π. Thí dụ: trong các hợp chất có các liên kết C=O, C=S, N=N, N=O, C=N,...
$\Delta E_{\pi\to\pi^*} = E_{\pi^*} - E_\pi$	Vùng nhìn thấy (λ = 4000 ÷ 7000 Å)	Trong các hợp chất liên kết đôi luân hợp.

4.2.4.2. Ứng dụng của quang phổ hấp thụ electron phân tử trong hóa học

Cũng như quang phổ dao động, quang phổ hấp thụ nhìn thấy và tử ngoại (UV-VIS) được ứng dụng để xác định cấu tạo phân tử, phân tích định tính, định lượng, nghiên cứu ảnh hưởng tương tác phân tử, động học và cơ chế của phản ứng hóa học, tính các hàm nhiệt động ...

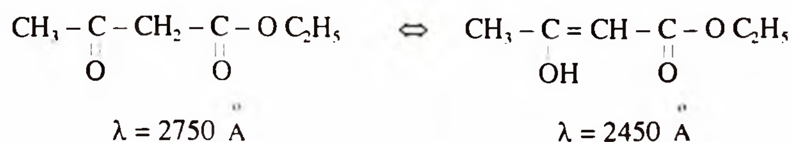
Đối tượng chủ yếu của quang phổ UV-VIS là các hợp chất có chứa liên kết bội, đặc biệt là các liên kết đôi luân hợp vì cường độ các đám hấp thụ của chúng lớn (dễ quan sát).

Thí dụ: Để xác định cấu tạo phân tử người ta cũng dựa vào các bước sóng đám hấp thụ đặc trưng của từng liên kết để phát hiện chúng (bảng 4.3).

Bảng 4.3. *Bước sóng đặc trưng của một số liên kết*

Liên kết	λ (Å)	Liên kết	λ (Å)
C - Cl	1750	C – C	1950
C - OH	1860	C = C	1880 – 2150
C - Br	2000	C = O	2800

hoặc có thể quan sát được các quá trình biến đổi hóa học, chẳng hạn như đối với quá trình hỗ biến xeton và enon:



Trong thực tế, ta thường gặp các chất với màu sắc khác nhau có nhiều ứng dụng như các chất chỉ thị màu dùng trong phân tích hóa học, các loại thuốc nhuộm...

Dựa vào cơ sở lý thuyết (phương pháp MO, thuyết trường ligan) và kết hợp với quang phổ UV-VIS ta có thể giải thích màu sắc của các chất:

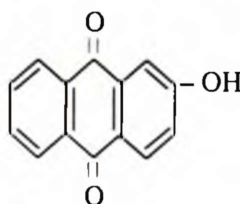
Màu sắc của các chất là do chúng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy (quan sát được bằng mắt thường).

Đối với các chất được tạo thành từ các ion có vỏ electron bão hòa hoặc từ các phân tử có liên kết đơn (σ) thì các chất đó không có màu vì chúng hấp thụ trong vùng tử ngoại xa.

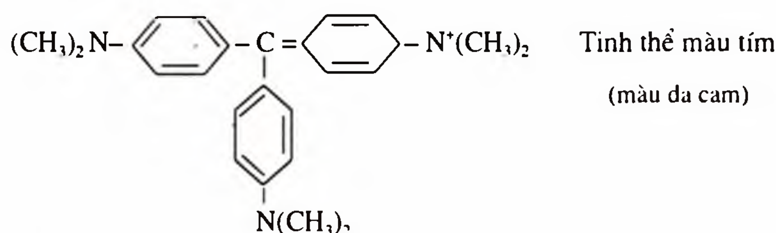
Thí dụ: $\lambda_{CH_4} = 1250\,\overset{o}{A}$, $\lambda_{NH_3} = 1900\,\overset{o}{A}$.

Còn các hợp chất mà các phân tử của chúng có liên kết luân hợp thì sẽ hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy nên chúng có màu.

Thí dụ: $HSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$: Metyl da cam (màu da cam)



Alizarin (màu vàng)

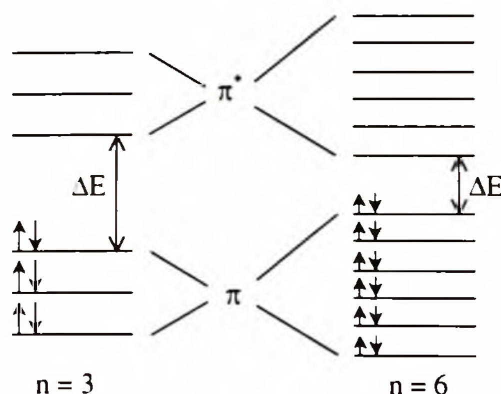


Tinh thể màu tím (màu da cam)

Sự chuyển dịch các đám hấp thụ về vùng có bước sóng dài (từ vùng tử ngoại sang vùng nhìn thấy) càng nhiều khi số liên kết π (n) trong phân tử càng tăng (vì dẫn đến năng lượng chuyển mức ΔE giảm đi) (hình 4.18).

Thí dụ: Đối với $C_6H_5(CH = CH)_nC_6H_5$ ta có:

n	$\lambda\,(\overset{o}{A})$	n	$\lambda\,(\overset{o}{A})$
0	2520	5	4340
1	3180	6	4580
2	3520	7	4740
3	3770	11	5300
4	4040	15	5700



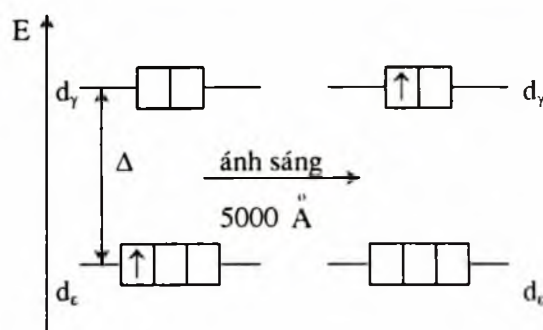
Hình 4.18.

Điều đó có thể giải thích bằng phương pháp MO.

Như ta đã biết, thuyết trường ligan được ứng dụng vào việc giải thích màu sắc của các hợp chất kim loại chuyển tiếp.

Do năng lượng tách Δ (hiệu giữa hai mức năng lượng của hai orbital d_γ và d_ε trong các phức chất của kim loại chuyển tiếp) không lớn, cho nên sự chuyển dời electron từ orbital d_ε lên orbital d_γ có thể thực hiện được nhờ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và vì vậy mà các phức chất kim loại chuyển tiếp có màu sắc.

Thí dụ: Dung dịch nước của Ti^{3+} có màu tím là màu của phức chất $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ do nó hấp thụ ánh sáng với $\lambda = 5000\,\text{Å}$ để chuyển một electron từ orbital d_ε lên orbital d_γ (hình 4.19).



Hình 4.19. *Sự chuyển rời electron $d_\varepsilon \rightarrow d_\gamma$ trong phức chất $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.*

Giữa năng lượng chuyển mức ΔE (tức là Δ) và bước sóng của ánh sáng bị hấp thụ có liên hệ với nhau theo công thức:

$$\Delta = \Delta E = h\frac{c}{\lambda}$$

Từ quang phổ hấp thụ electron của các phức chất kim loại chuyển tiếp ta đo được λ và do đó tính được Δ (trong trường hợp của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $\lambda = 5000\,\text{Å} \rightarrow \Delta E = \Delta = 57$kcal/mol).

Từ quang phổ hấp thụ electron phân tử, ta có thể tính được tích phân trao đổi (tích phân cộng hưởng) β.

Thí dụ đối với phân tử etylen theo phương pháp Hückel ở chương 3 ta có:

$E_{plk} = \alpha - \beta$ (của orbital π^*) và $E_{lk} = \alpha + \beta$ (của orbital π). Hiệu hai mức năng lượng đó có liên hệ với bước sóng của ánh sáng bị hấp thụ theo công thức:

$$E_{plk} - E_{lk} = \Delta E = -2\beta = h\frac{c}{\lambda}$$

Từ quang phổ hấp thụ electron của etylen, ta biết được λ mà nó hấp thụ và do đó tính được β.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 4

1. Các phương pháp mômen lưỡng cực và độ khúc xạ phân tử giải quyết được những vấn đề gì về cấu tạo phân tử, liên kết hóa học và những ứng dụng khác?
2. Trình bày các đặc điểm, nguồn gốc của quang phổ nguyên tử và quang phổ phân tử, quang phổ hồng ngoại và quang phổ Raman.
3. Quang phổ quay, quang phổ dao động, quang phổ hấp thụ electron phân tử có thể ghi nhận được ở dạng thuần túy không? Tại sao?
4. Mỗi loại quang phổ nói trên có thể cung cấp cho ta những thông tin gì về cấu trúc electron, cấu trúc hình học và liên kết hóa học trong phân tử.
5. Tại sao số vạch quang phổ dao động thực tế lại ít hơn nhiều so với lý thuyết.
6. Thế nào là phổ dao động hoạt động hồng ngoại? Thế nào là dao động hoạt động tán xạ tổ hợp?
7. Clobenzen có μ_1 =1,53D ($\vec{\mu}_1$ hướng từ nhân benzen ra ngoài), anilin có μ_2 = 1,6D ($\vec{\mu}_2$ hướng từ ngoài vào nhân benzen). Hãy tính μ của ortho-cloanilin, meta-cloanilin và para-cloanilin.

   (ĐS: μ_o = 1,56D; μ_m =2,17D; μ_p =3,13D)
8. Xác định tính chất ion của liên kết và số điện tích hiệu dụng Z' của các phân tử sau đây (có mômen lưỡng cực μ (D) và độ dài liên kết R_o (Å):

phân tử :	HF	HCl	HBr	HI
μ(D) :	1,83	1,08	0,82	0,44
R_o(Å) :	0,92	1,27	1,41	1,61

(ĐS:

phân tử:	HF	HCl	HBr	HI
tính chất ion của liên kết (%):	41	18	12	6)

9. Tính độ khúc xạ của axit propanoic C_2H_5COOH (M = 74,05)

   a. Theo các số liệu thực nghiệm:

   n = 1,38736; d = 0,9871 g/cm^3 (ở 20^{o}C).

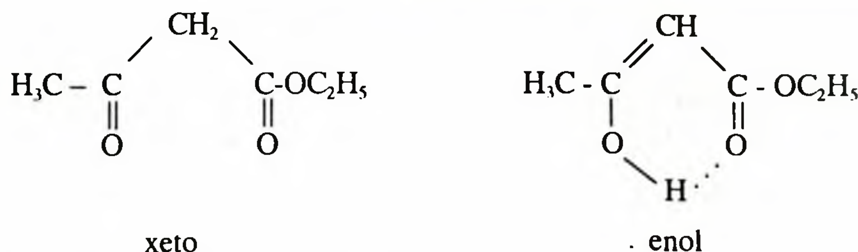
   b. Theo độ khúc xạ của các nguyên tử:

   R_C = 2,418cm^3; R_H = 1,100cm^3; R_{-O-} = 1,525cm^3; $R_{O=}$ = 2,211cm^3.

   (ĐS: a. R = 17,68cm^3;

   b. R = 17,59cm^3)

10. Axetoaxetatetyl tồn tại ở trạng thái cân bằng hỗ biến giữa hai dạng xeto và enol:



xeto . enol

a. Cho biết độ khúc xạ của các nguyên tử:

R_C =2,418cm^3; R_H = 1,100cm^3; R_O = 2,211cm^3

R_{-O-} =1,643cm^3; $R_{=\text{(nối đôi giữa hai nguyên tử C)}}$ = 1,733cm^3

Hãy tính độ khúc xạ phân tử của hai dạng xeto và enol

b. Thực nghiệm (xác định theo d, n) cho R =32,3059 cm^3. Tính hằng số cân bằng hỗ biến.

(ĐS: a. R_{Xe} = 31, 573cm^3; $R_{electron}$ = 32,620 cm^3. b. K = 2,33).

11. Phổ quay của HCl gồm dãy vạch với các số sóng: 83,32; 104,13; 124,73; 145,37; 165,89; 186,23cm^{-1}; m_H = 1,008; m_{Cl^-} =35,457. Hãy :

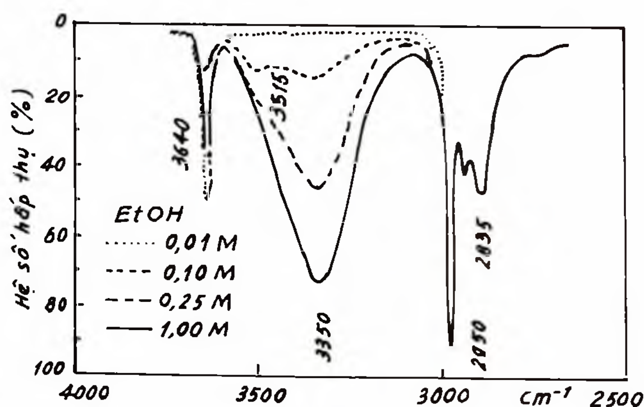
Tính: Hằng số quay B, mômen quán tính I và khoảng cách $r_{H\text{-}Cl}$.

(ĐS: $B = \frac{\Delta \bar{v}}{2} = 10{,}4\ cm^{-1}$

I = 2,69.10^{-40}gcm^2

$r_{H\text{-}Cl}$=1,29.10^{-8}cm)

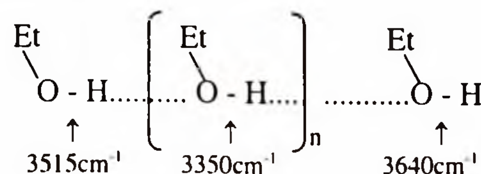
12. Các đám phổ hấp thụ hồng ngoại của C_2H_5OH ở nồng độ khác nhau được thể hiện ở hình bên.



Hãy giải thích ảnh hưởng của nồng độ C_2H_5OH đến các đám phổ nói trên.

(ĐS: Các đám 2835 và 2950 cm^{-1} là của liên kết C-H không bị ảnh hưởng bởi nồng độ C_2H_5OH.

Các đám 3515, 3350 và 3640 cm^{-1} là của liên kết O-H tham gia tạo liên kết hydro ở các dạng đime, polime và monome tương ứng và phụ thuộc vào nồng độ của C_2H_5OH.



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.G.Xtromberg, Đ.P.Xemchenko: Phizicheskaya Khimiya "Vưxsaya Skola", Moxkva 1988.

2. K.X Kraxnov: Molekulư i Khimichexkaya xvyaz. Vưxsaya Skola, Moxkva 1984.

3. G. Zagradnik, R. Polak: Oxnovư Kvantovoi Khimii, Mir, Moxkva 1979.

4. Đào Đình Thức: Hóa lý I. Nguyên tử và liên kết hóa học. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội 2002.

5. Robert A. Alberty, Robert J. Silbey: Physical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc 1995

6. Gordon M.Barrow : Physical Chemistry The Mc. Graw-Hill Companies, Inc. 1996.

7. Paul Arnaud: Cours de Chimie Physique Dunod, Paris 1993.

8. V. Kondratyev: The Structure of Atoms and Molecules "Mir Publishers", Moscow 1967.

9. M.V Volkenstein, L.A. Grubov, M. A. Elyasevuch, B.I. Xtepanov: Kolebaniya Molekul, "Hayka", Moxkva 1972.

10. J.N Murrell, S.F.A Kettele, J. M. Teldder: Valence Theory. John Wiley & Sons LTD. London New York Sydney, 1965.

BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1							$1s^1$ **1 H** Hydro 1,008	$1s^2$ **2 He** Heli 4,003	1					
2	$2s^1$ **3 Li** Liti 6,939	$2s^2$ **4 Be** Beryli 9,012	$2s^22p^1$ **5 B** Bo 10,810	$2s^22p^2$ **6 C** Cacbon 12,011	$2s^22p^3$ **7 N** Nitơ 14,007	$2s^22p^4$ **8 O** Oxy 15,999	$2s^22p^5$ **9 F** Flo 18,998	$2s^22p^6$ **10 Ne** Neon 20,183	2					
3	$3s^1$ **11 Na** Natri 22,990	$3s^2$ **12 Mg** Magie 24,312	$3s^23p^1$ **13 Al** Nhôm 26,982	$3s^23p^2$ **14 Si** Silic 28,086	$3s^23p^3$ **15 P** Photpho 30,974	$3s^23p^4$ **16 S** Lưuhuỳnh 32,064	$3s^23p^5$ **17 Cl** Clo 35,453	$3s^23p^6$ **18 Ar** Agon 39,948	3					
4	$4s^1$ **19 K** Kali 39,102	$4s^2$ **20 Ca** Canxi 40,080	$3d^14s^2$ **21 Sc** Scanđi 44,596	$3d^24s^2$ **22 Ti** Titan 47,900	$3d^34s^2$ **23 V** Vanađi 50,942	$3d^54s^1$ **24 Cr** Crom 51,996	$3d^54s^2$ **25 Mn** Mangan 54,938	$4s^64s^2$ **26 Fe** Sắt 55,847	$3d^74s^2$ **27 Co** Coban 58,933	$3d^84s^2$ **28 Ni** Niken 58,710	$3d^{10}4s^1$ **(29 Cu)** Đồng 63,540			
	$3d^{10}4s^1$ **29 Cu** Đồng 63,540	$3d^{10}4s^1$ **30 Zn** Kẽm 65,370	$4s^24p^1$ **31 Ga** Gali 69,720	$4s^24p^2$ **32 Ge** Gecmani 72,790	$4s^24p^3$ **33 As** Asen 74,922	$4s^24p^4$ **34 Se** Selen 78,960	$4s^24p^5$ **35 Br** Brom 79,909	$4s^24p^6$ **36 Kr** Kripton 83,820	4					
5	$5s^1$ **37 Rb** Rubiđi 85,470	$5s^2$ **38 Sr** Stronti 87,620	$4d^15s^2$ **39 Y** Ytri 88,905	$4d^25s^2$ **40 Zr** Ziriconi 91,220	$4d^45s^1$ **41 Nb** Niobi 92,906	$4d^55s^1$ **42 Mo** Molipđen 95,940	$4d^55s^2$ **43 Tc** Tecnexi (99)	$4d^75s^1$ **44 Ru** Ruteni 101,070	$4d^85s^1$ **45 Rh** Rođi 102,905	$4d^{10}5s^0$ **46 Pd** Palađi 106,400	$4d^{10}5s^1$ **(47 Ag)** Bạc 107,870			
	$4d^{10}5s^1$ **47 Ag** Bạc 107,870	$4d^{10}5s^2$ **48 Cd** Cacđimi 112,400	$5s^25p^1$ **49 In** Inđi 114,820	$5s^25p^2$ **50 Sn** Thiếc 118,690	$5s^25p^3$ **51 Sb** Antimon 121,750	$5s^25p^4$ **52 Te** Telu 127,600	$5s^25p^5$ **53 I** Iot 126,904	$5s^25p^6$ **54 Xe** Xenon 131,300	5					
6	$6s^1$ **55 Cs** Xezi 132,905	$6s^2$ **56 Ba** Bari 137,40	$4f^16s^2$ **57 La** Lantan 138,91	$4f^26s^2$ **58 Ce** Xeri 140,12	$4f^36s^2$ **59 Pr** Prazeođim 140,907	$4f^46s^2$ **60 Nd** Neođim 144,24	$4f^56s^2$ **61 Pm** Prometi (145)	$4f^66s^2$ **62 Sm** Samari 150,35	$4f^76s^2$ **63 Eu** Europi 151,96	$4f^75d^16s^2$ **64 Gd** Gadolini 157,25	$(4f^85d^16s^2)$ **65 Tb** Tecbi 158,924	$4f^{10}6s^2$ **66 Dy** Dyprosi 163,50	$4f^{11}6s^2$ **67 Ho** Honmi 164,93	$4f^{12}6s^2$ **68 Er** Eribi 167,25
	$4f^{13}6s^2$ **69 Tu** Tuli 168,934	$4f^{14}6s^2$ **70 Yb** Ytecbi 173,04	$4f^{14}5d^16s^2$ **71 Lu** Lutexi 138,91	$5d^26s^2$ **72 Hf** Hafini 178,49	$5d^36s^2$ **73 Ta** Tantan 180,948	$5d^46s^2$ **74 W** Vonfram 183,85	$5d^56s^2$ **75 Re** Reni 186,20	$5d^66s^2$ **76 Os** Osimi 190,20	$5d^76s^2$ **77 Ir** Iriđi 192,20	$5d^96s^1$ **78 Pt** Platin 195,09	$5d^{10}6s^1$ **(79 Au)** Vàng 196,967			
	$5d^{10}6s^1$ **79 Au** Vàng 196,967	$5d^{10}6s^2$ **80 Hg** Thủy ngân 200,59	$6s^26p^1$ **81 Tl** Tali 204,37	$6s^26p^2$ **82 Pb** Chì 207,19	$6s^26p^3$ **83 Bi** Bimut 208,980	$6s^26p^4$ **84 Po** Pôloni (209)	$6s^26p^5$ **85 At** Atalin (210)	$6s^26p^6$ **86 Rn** Rađon (212)	6					
7	$7s^1$ **87 Fr** Franxi (223)	$7s^2$ **88 Ra** Rađi (226)	$6d^17s^2$ **89 Ac** Actini (227)	$6d^27s^2$ **90 Th** Thori 232,038	$5f^26d^17s^2$ **91 Pa** Protactini (231)	$5f^36d^17s^2$ **92 U** Uran 238,03	$5f^46d^17s^2$ **93 Np** Nepturi (237)	$5f^67s^2$ **94 Pu** Plutoni (244)	$5f^77s^2$ **95 Am** Amerixi (243)	$5f^76d^17s^2$ **96 Cm** Curi (247)	$5f^86d^17s^2$ **97 Bk** Bekeli (247)	$5f^{10}7s^2$ **98 Cf** Califoni (253)	$5f^{11}7s^2$ **99 Es** Esteni (254)	$5f^{12}7s^2$ **100 Fm** Fecmi (253)
	$5f^{13}7s^2$ **101 Md** Mendelevi (256)	$5f^{14}7s^2$ **102 No** Nobeli (255)	$5f^{14}6d^17s^2$ **103 Lp** Lorensi (257)	$6d^27s^2$ **104 Ku** Kusatovi (261)	$6d^37s^2$ **105 Ns** Ninsbori (261)						7			

- Nguyên tố s
- Nguyên tố p
- Nguyên tố d
- Nguyên tố f

HÓA LÝ

CẤU TẠO PHÂN TỬ
VÀ
LIÊN KẾT HÓA HỌC

Tác giả: **GS.TSKH. NGUYỄN VĂN XUYẾN**

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài: Th S.NGUYỄN HUY TIẾN

NGỌC LINH

Trình bày bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 700 cuốn, khổ 19 x 27cm, tại Xí nghiệp in NXB - Lý luận chính trị. Giấy phép xuất bản số: 6-121-6 /12/2004. In xong và nộp lưu chiểu tháng 5 năm 2005